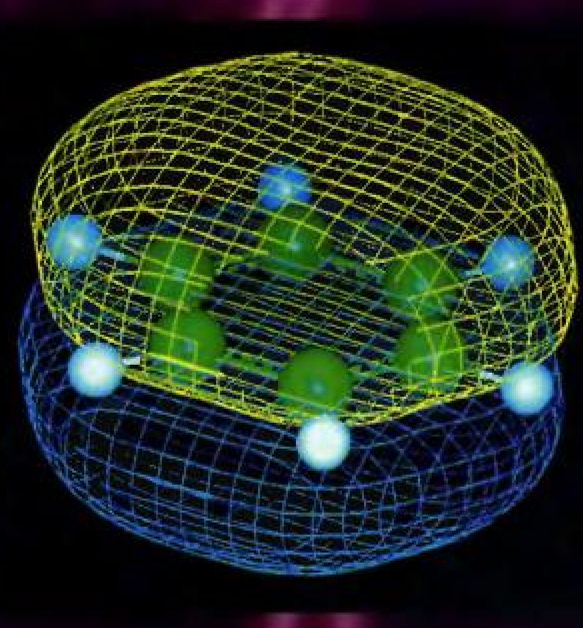
8ª Edición

Química General






Petrucci
Harwood
Herring

Prentice Hall

Química General

Octava edición

Química General

Octava edición

Ralph H. Petrucci

California State University, San Bernardino

William S. Harwood

Indiana University, Bloomington

F. Geoffrey Herring

University of British Columbia

Con la colaboración de Scott S. Perry, University of Houston

Traducción:

Concepción Pardo G.ª-Pumarino

Nerea Iza Cabo

Universidad Complutense de Madrid

Revisión Técnica:

Juan A. Rodríguez Renuncio

Universidad Complutense de Madrid



Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima
Montevideo • San Juan • San José • Santiago • São Paulo • White Plains

Datos de catalogación bibliográfica

Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring
QUÍMICA GENERAL. Octava edición.

PEARSON EDUCACIÓN, S. A., Madrid, 2003

ISBN: 84-205-3533-8
Materia: Química, 54

Formato: 195 × 270 Páginas: 1288

RALPH H. PETRUCCI, WILLIAM S. HARWOOD, F. GEOFFREY HERRING
QUÍMICA GENERAL. Octava edición.
ISBN: 84-205-3533-8
Depósito Legal: M-
PRENTICE HALL es un sello editorial de PEARSON EDUCACIÓN, S. A.

Traducido de:
General Chemistry
Copyright © 2002, 1997 by Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey 07458
ISBN: **0-13-014329-4**

Edición en español:

Equipo editorial:
Editora: Isabel Capella
Técnico editorial: Marta Caicoya

Equipo de producción:
Director: José Antonio Clares
Técnico: José Antonio Hernán

Equipo de diseño de PEARSON EDUCACIÓN, S. A.

Composición: COPIBOOK, S. L.

Impreso por: T.G. PEÑALARA, S.A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN



Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos

Resumen del contenido

Química general, 8.ª edición, de los autores Ralph H. Petrucci, William S. Hardwood y F. Geoffrey Herring, se puede adquirir en dos volúmenes o en uno.

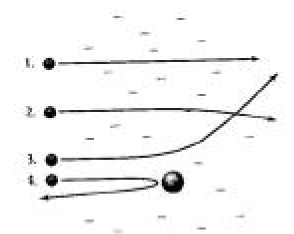
Está disponible en dos formatos:

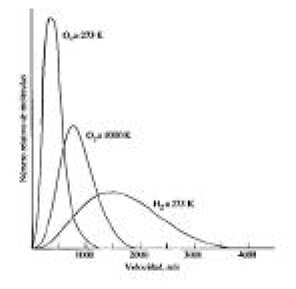
Obra completa: *Química General* (ISBN: 84-205-3533-8).

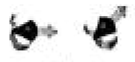
Volumen I: *Química General. Enlace Químico y Estructura de la Materia* (ISBN: 84-205-3782-9).

Volumen II: *Química General. Reactividad Química. Compuestos Inorgánicos y Orgánicos* (ISBN:84-205-3783-7).

Contenido


1.
2.
3.
4.



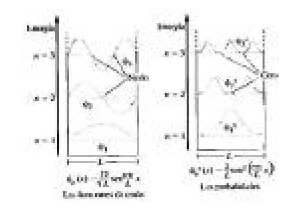


Traslacional

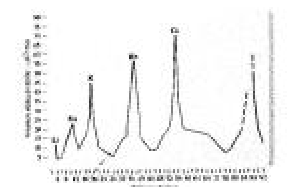
Rotacional

Vibracional

Electrostática
(Atracciones intermoleculares)

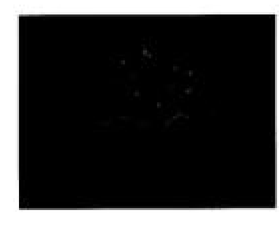


9 Los electrones en los átomos 297

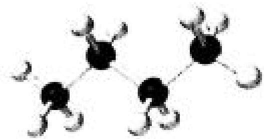


10 La tabla periódica y algunas propiedades atómicas 356

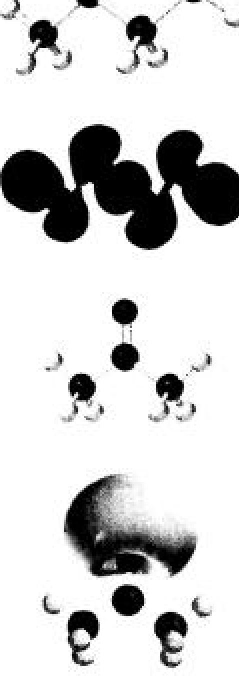
11 Enlace químico I. Conceptos básicos 388



12 Enlace químico II. Aspectos adicionales 435

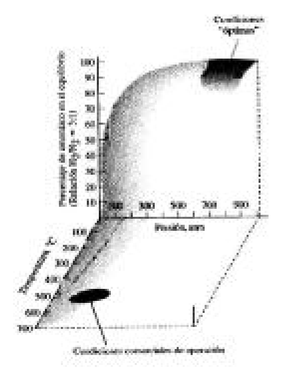


13 Líquidos, sólidos y fuerzas intermoleculares 478



14 Las disoluciones y sus propiedades físicas 534







18 Otros aspectos de los equilibrios ácido-base 710



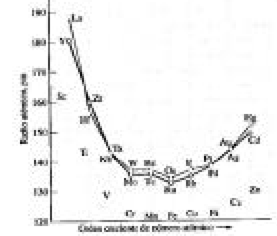
19 Solubilidad y equilibrios de iones complejos 749

20 Espontaneidad. Entropía y energía Gibbs 782

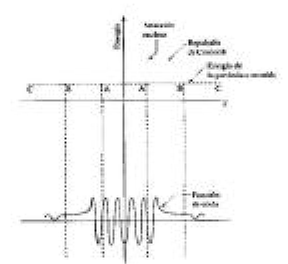


21 Electroquímica 823

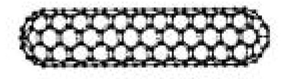




25 Iones complejos y compuestos de coordinación 985

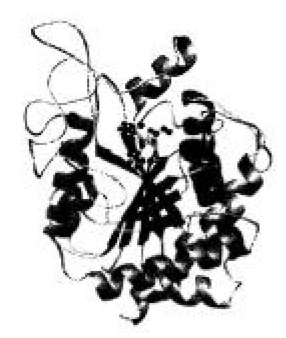


26 Química nuclear 1024





27 Química orgánica 1058



28 Química de los seres vivos 1122

Apéndices

Acerca de los autores

Ralph H. Petrucci

Ralph Petrucci se graduó en Química en el Union College y obtuvo su doctorado en la Universidad de Wisconsin-Madison. Después de varios años en la enseñanza, la investigación y como consultor, dirigiendo los institutos NSF para profesores de ciencias de secundaria en la universidad de Case Western Reserve, el profesor Petrucci participó en 1964 en el equipo que planificó el nuevo campus de la universidad del estado de California en San Bernardino. Allí, además de su pertenencia a la facultad, participó como director de la División de Ciencias Naturales y decano de Planificación Académica. El profesor Petrucci, ahora retirado de la enseñanza, es autor de varios libros, entre los que se incluye *General Chemistry* con John W. Hill.

William S. Harwood

Bill Harwood se graduó en la Universidad de Massachusetts, Amherst y obtuvo su doctorado en Química Inorgánica en la Universidad de Purdue en 1986. Actualmente es profesor de Educación en ciencias en la Universidad de Indiana en Bloomington. Anteriormente el doctor Harwood estuvo en el departamento de Química y Bioquímica en la Universidad de Maryland, College Park. Actualmente continúa enseñando química y dirige la investigación en educación química. Ha recibido varios premios de excelencia en la enseñanza. El doctor Harwood también tiene un papel activo en la American Chemical Society y en la División de Educación Química. Asímismo, fue consultor de proyecto AAAS 2061. Está implicado en las reformas de las ciencias en niveles tanto preuniversitarios como universitarios. Su interés en la investigación se centra en cómo utilizar la tecnología para mejorar la enseñanza de la química.

F. Geoffrey Herring

Geoff Herring se graduó y obtuvo su doctorado en Química Física, en la universidad de Londres. Actualmente es profesor del departamento de Química en la universidad de British Columbia en Vancouver. La investigación del Dr. Herring está dirigida al área de

química biofísica y ha publicado más de 100 trabajos en el área de química física. Recientemente, el Dr. Herring ha dirigido sus estudios a la utilización de la tecnología de la información unida a los métodos interactivos en la enseñanza de la química general con vistas a mejorar en el aprendizaje de los estudiantes. El Dr. Herring ha enseñado química durante 30 años en los niveles universitarios de primero y segundo ciclo, y ha sido galardonado con el Killam Prize por la excelencia en la enseñanza.

Prefacio

"Conozca su audiencia." En esta nueva edición, hemos intentado seguir este importante consejo dirigido a los autores, para atender mejor las necesidades de aquellos estudiantes que están realizando un serio trabajo con este material. Sabemos que la mayoría de los estudiantes de química general, debido a su carrera, no están interesados en la química, sino en la biología, la medicina, la ingeniería, las ciencias del medio ambiente y agrícolas, y otras áreas. También somos conscientes de que la química general será el único curso universitario de química para muchos estudiantes y su única oportunidad de aprender algunas aplicaciones prácticas de la química. Hemos diseñado este texto para todos estos estudiantes.

Los estudiantes de este texto probablemente hayan estudiado algo de química, pero aquellos que no lo hayan hecho, y los que lo utilizan como recordatorio, encontrarán que en los primeros capítulos se desarrollan conceptos fundamentales a partir de las ideas más elementales. Los estudiantes que piensan convertirse en químicos profesionales también comprobarán que el texto se adapta a sus intereses específicos.

El estudiante medio puede necesitar ayuda para identificar y aplicar los principios y para visualizar su significado físico. Las características pedagógicas de este texto están diseñadas para proporcionar esta ayuda. Al mismo tiempo, esperamos que el texto sirva para aumentar la destreza en la resolución problemas y la capacidad crítica del alumno. De esta manera, hemos intentado conseguir el balance adecuado entre principios y aplicaciones, razonamientos cuantitativos y cualitativos y entre rigor y simplificación.

A lo largo del texto se muestran ejemplos del mundo real para resaltar la discusión. También se pueden encontrar en numerosas ocasiones, relevantes ejemplos de las ciencias biológicas, la ingeniería y las ciencias medioambientales. Esto ayuda a mostrar a los estudiantes una química viva y les ayuda a entender su importancia en cada una de las carreras. En la mayor parte de los casos, también les ayuda a profundizar en los conceptos básicos.

Organización

En esta edición, mantenemos la organización fundamental de las ediciones sexta y séptima, en número de capítulos pero con una cobertura adicional de materia, en profundidad

y amplitud en algunos capítulos. Después de una breve revisión general de los conceptos básicos en el Capítulo 1, introducimos la teoría atómica, incluyendo la tabla periódica, en el Capítulo 2. La tabla periódica es un instrumento extraordinariamente útil y su presentación al comienzo del texto nos permite utilizarla de modo diferente en los primeros capítulos. En el Capítulo 3 introducimos los compuestos químicos y su estequiometría. Los compuestos orgánicos se incluyen en esta presentación. La introducción de los compuestos orgánicos en los primeros capítulos nos permite utilizar ejemplos orgánicos a lo largo de todo el libro. Los Capítulos 4 y 5 introducen las reacciones químicas. En el Capítulo 6 se estudian los gases en parte, porque son conocidos por los estudiantes (les ayuda a adquirir confianza) pero también porque algunos profesores prefieren tratar pronto esta materia para coordinar mejor los programas de clases y laboratorio. Observe que el Capítulo 6 puede retrasarse fácilmente para unirlo con los otros estados de la materia en el Capítulo 13. En el Capítulo 9 profundizamos en la mecánica ondulatoria más que en ediciones anteriores, aunque lo hacemos de forma que permita separar este material a discreción del profesor. Como en ediciones anteriores, hemos resaltado la química del mundo real en los capítulos finales que cubren la química descriptiva (Capítulos 22-25) y hemos tratado de facilitar el adelanto de esta materia a las primeras partes del texto. Además, muchos temas de estos capítulos pueden tratarse de forma selectiva sin necesidad de estudiar los capítulos completos. El texto termina con sendos capítulos muy completos y revisados de química orgánica (Capítulo 27) y bioquímica (Capítulo 28).

Cambios en esta edición

▶ En esta edición se ha aumentado el nivel de los detalles y la pedagogía en la resolución de problemas.

Hemos hecho una serie de cambios menores de organización para mejorar el flujo de información al estudiante y reflejar las ideas más recientes sobre la enseñanza de la química general. En el Capítulo 7 (Termoquímica) se ha invertido el orden en el que se presentan el calor y el trabajo, respecto a la séptima edición. También se adelanta la introducción del concepto de los estados estándar de forma que la mayor parte de los datos en el capítulo pueden ser de estados estándar. En el Capítulo 20 (Termodinámica) se han reorganizado las secciones sobre entropía de manera que todas ellas preceden a la introducción de la energía Gibbs.

Los mayores cambios en esta edición se centran en la profundización de los contenidos y la adición de algunos ejercicios avanzados al final del capítulo. Concretamente, en el Capítulo 3 (Compuestos químicos) hemos añadido una sección de introducción a los compuestos orgánicos incluyendo nomenclatura. Esto permite hacer más referencias a compuestos orgánicos en todo el libro y también se ajusta a los que prefieren introducir antes la química orgánica en el curso. En el Capítulo 6 (Gases) se pone más énfasis en la utilización de las unidades SI y se proporcionan más detalles sobre la teoría cinético-molecular de los gases. En el Capítulo 7 (Termoquímica) el cálculo de las magnitudes de trabajo y la discusión sobre las funciones de estado y funciones que dependen del camino son más amplias que en la edición anterior. Se ha revisado apreciablemente el Capítulo 9 (Electrones en los átomos) incluyendo nuevas secciones sobre la mecánica ondulatoria y más información sobre el tratamiento de las funciones de onda, números cuánticos, orbitales y distribuciones de probabilidad radial. El Capítulo 10 (La tabla periódica y algunas propiedades atómicas) se basa más en las ideas del Capítulo 9 que ediciones anteriores, permitiendo una discusión más completa sobre el apantallamiento, penetración y Z_{ef}. El Capítulo 11 (Conceptos básicos del enlace químico) se ha reorganizado para proporcionar una presentación más clara de la estrategia general en la escritura de estructuras de Lewis. En el Capítulo 12 (Aspectos adicionales del enlace químico) se aplican las nuevas ideas desarrolladas en el Capítulo 9 a la hibridación de los orbitales atómicos y al tratamiento de orbitales moleculares. La teoría de orbitales moleculares se amplía incluyendo las moléculas heteronucleares.

En el Capítulo 13 (Líquidos, sólidos y fuerzas intermoleculares) hay una sección sobre estructuras cristalinas. En el Capítulo 15 (Cinética química) se utiliza la definición recomendada por la IUPAC de una velocidad de reacción general en el tratamiento de

velocidades de reacción. También se presentan con más detalle los mecanismos de reacción y catálisis enzimática.

Una nueva característica del Capítulo 17 (Ácidos y bases) es una discusión de un método general para cálculos de equilibrio basados en las expresiones de la constante de equilibrio, balances de materia y electroneutralidad. En el Capítulo 20 (Termodinámica) se introduce el concepto de entropía de una nueva forma y se desarrolla y explica de forma más completa la relación entre ΔG y $\Delta G°$. Los capítulos sobre descriptiva inorgánica (Capítulos 22-24) se han puesto al día e incluyen diagramas de potencial de electrodo (Latimer). El Capítulo 27 (Química orgánica) incluye ahora una introducción a las reacciones S_N1 y S_N2 y otros temas de interés ampliando el contenido de química orgánica en este curso. Se han añadido al Capítulo 28 (Química de la materia viva) discusiones sobre el metabolismo y reacciones enzimáticas.

Ayuda en el texto para el aprendizaje de los estudiantes

Como en ediciones anteriores, hemos intentado crear el texto más útil posible para los estudiantes. A continuación se indican algunas de las cosas que se han hecho con este fin:

Expresiones importantes. Las ecuaciones, conceptos y reglas más significativas se resaltan con un fondo coloreado de forma que los estudiantes puedan encontrarlas con facilidad.

Resumen/Términos clave/Glosario. Cada capítulo concluye con un *Resumen* detallado de conceptos importantes y de información puntual. Después del *Resumen* hay una lista de *Términos clave*, términos que aparecen en negrita en el texto y se definen de nuevo en el *Glosario* (Apéndice E). Los estudiantes pueden utilizar las listas de *Términos clave* y el *Glosario* como ayuda para aprender la terminología de la química general.

► Se destacan en esta edición los apartados *¿Está preguntándose...?* que son cuestiones comprometidas realizadas por los buenos estudiantes.

¿Está preguntándose...? Para ayudar a clarificar materias que a menudo confunden a los estudiantes, se proponen y después se responden cuestiones bajo este encabezamiento especial. Por razones pedagógicamente claras, estas cuestiones se formulan en la forma en que los estudiantes las suelen plantear. Algunas están diseñadas para ayudar a los estudiantes a evitar errores de concepto comunes; otras proporcionan analogías o explicaciones alternativas de un concepto; otras se refieren a inconsistencias aparentes en la materia que están aprendiendo. En respuesta a los comentarios y sugerencias de los estudiantes y los revisores del texto, estas cuestiones se han ampliado considerablemente en esta edición. En concreto, el formato *¿Está preguntándose...?* se utiliza en algunos casos para introducir materia dirigida a los estudiantes mejor preparados. Algunos de estos temas se tratan aún más en los ejercicios del final del capítulo. Estos temas pueden tratarse u omitirse según el criterio del profesor.

► *Recuerde,* son notas al margen, nuevas en esta edición.

Recuerde, notas al margen. Para ayudar a los estudiantes a comprender el significado de conceptos anteriores o para señalar fallos frecuentes, hemos añadido en esta edición las notas al margen *Recuerde.* Como su nombre indica, estas notas piden a los estudiantes que recuerden información clave sobre conceptos y métodos para la resolución de problemas. A veces se utilizan junto con problemas resueltos para prevenir a los estudiantes sobre errores comunes.

► Al final del capítulo se tratan aplicaciones detalladas de química de forma muy concreta.

Cajas "Atención a...". Creemos que las aplicaciones relevantes deben formar parte del texto y que las cuestiones colaterales deben limitarse a las notas al margen y a los apartados *¿Está preguntándose...?*. Teniendo esto en cuenta, cada capítulo termina con un informe corto sobre un tema práctico apropiado al contenido del capítulo. Estos informes, que pueden considerarse de lectura opcional, se centran en las ideas introducidas en el capítulo.

Enfoque de la resolución del problema propuesto más difícil

Probablemente, uno no llega a ser mejor golfista por ver jugar a Tiger Woods; hay que seguir un curso y practicar. Para dar a los estudiantes el apoyo que necesitan para

adquirir destreza en la resolución de problemas, se ofrecen amplios ejemplos en el texto que cubren todos los conceptos clave introducidos en el libro, cada uno de ellos acompañado por dos ejemplos prácticos. También se proporcionan ejemplos de recapitulación para concluir, los ejemplos del texto en cada capítulo y una gran selección de ejercicios de final de capítulo, incluyendo un conjunto que integra todos los medios del estudiante:

▶ Muchos ejemplos resueltos, desarrollados con cuidado, paso a paso.

Ejemplos ilustrativos en el texto. En cada capítulo, la mayor parte de los conceptos se ilustran con ejemplos desarrollados, especialmente aquellos que los estudiantes deban aplicar en sus tareas para casa y en los exámenes. En muchos casos, como ayuda visual o para resaltar conceptos abstractos, los ejemplos van acompañados de un esquema o una fotografía para ayudar a los estudiantes a visualizar lo que está sucediendo en el problema.

▶ Dos ejemplos prácticos después de cada ejemplo en el texto.

Ejemplos prácticos. Estos ejemplos se diseñaron para proporcionar a los estudiantes una aplicación práctica inmediata de los principios ilustrados en el ejemplo. Se ofrecen dos para cada ejemplo ilustrativo. El primero, el Ejemplo práctico A, proporciona la práctica inmediata en un problema muy parecido al ejemplo ilustrativo. El segundo, el Ejemplo práctico B, supone generalmente para el estudiante una etapa más avanzada que el ejemplo ilustrativo. Esta combinación ayuda a los estudiantes a integrar y ampliar su conocimiento y su habilidad en la resolución de problemas. Las respuestas a todos los Ejemplos prácticos se dan en el Apéndice F.

▶ Los Ejemplos de recapitulación, diseñados para ayudar a los estudiantes a aprender cómo resolver estos problemas más complicados, son nuevos en esta edición.

Ejemplos de recapitulación. El texto incluye una categoría especial de problemas que requieren que los estudiantes relacionen entre sí varios tipos de problemas importantes introducidos en el capítulo, y con tipos de problemas de capítulos anteriores. Estos problemas significan un reto para los estudiantes y una ayuda para aprender cómo resolver estos problemas. Cada capítulo concluye con un *Ejemplo de recapitulación* con varios apartados, a veces de naturaleza práctica. En cada caso el problema se divide en partes, se resuelve cada parte y los resultados intermedios se combinan en una solución y respuesta final.

Ejercicios de final de capítulo. Cada capítulo termina con ejercicios de cinco tipos. Las *Cuestiones de Repaso* requieren la aplicación directa de los principios introducidos en el capítulo, y generalmente implican un sólo concepto y una respuesta corta, numérica, simbólica o escrita (o verbal). Los *Ejercicios* se agrupan por categorías relacionadas con las secciones del texto y son de naturaleza más amplia que los de *Cuestiones de Repaso*. Los *Ejercicios* se emparejan, de modo que ahora hay dos problemas del mismo tipo. Los *Ejercicios Avanzados y de recapitulación* no se agrupan por tipos. Generalmente son más difíciles que los de las secciones anteriores. Tienden a integrar materia de múltiples secciones o múltiples capítulos y pueden introducir nuevas ideas o desarrollar algunas más allá de lo que se ha hecho en el texto. Los *Problemas de seminario* son de especial interés; para resolverlos se requiere un nivel más alto de conocimientos por parte de los estudiantes. Algunos de estos problemas repasan aspectos de la historia de la química; unos pocos tratan sobre experimentos clásicos; otros requieren que los estudiantes interpreten datos o gráficos; algunos aportan nueva materia; otros sugieren técnicas alternativas para la resolución de problemas; y unos pocos resumen de forma completa los principales puntos del capítulo. Los *Problemas de Seminario* se pueden utilizar de varias formas: como puntos de discusión en clase, como trabajo individual para casa, o como trabajo de colaboración en grupo. Finalmente, los *Ejercicios eMultimedia*, nuevos en esta edición, son cuestiones que sólamente pueden resolverse utilizando los medios interactivos que acompañan a este texto (www.librosite/petrucci). Esto permite al profesor señalar el uso de los medios simplemente asignado uno o más de estos problemas.

▶ Los Ejercicios avanzados y de recapitulación han sido mejorados en esta edición.

▶ Los Problemas de seminario, los más avanzados del libro, se amplían en esta edición.

▶ Los Ejercicios eMultimedia son nuevos en esta edición.

Las respuestas a todos los problemas con la numeración en rojo se dan en el Apéndice F.

▶ Cuestiones mejoradas de algoritmos en la página web del estudiante.

Página web del libro (LibroSite) (www.librosite.net/petrucci)

LibroSite es una página web asociada al libro, con una gran variedad de recursos y material adicional tanto para los profesores como para estudiantes. Apoyos a la docencia, ejercicios de autocontrol, enlaces relacionados, material de investigación, etc., hacen de LibroSite el complemento académico perfecto para este libro.

Se ha construido específicamente para *Química General*, 8.ª edición, y está organizada por capítulos. No hay nada más fácil de utilizar.

Agradecimientos

Mucha gente ha aportado su tiempo, creatividad y apoyo durante la preparación de esta edición. Numerosos colegas de muchos lugares han ofrecido sugerencias a través de varias ediciones de este texto. Algunos se citan específicamente en estos agradecimientos, pero otros muchos no. Sin embargo, a todos, estamos profundamente agradecidos.

Agradecemos especialmente la paciencia y el entusiasmo de nuestras mujeres, Ruth Petrucci, Diana Harwood y Jeanie Herring. Han estado dispuestas a sacrificar el preciado tiempo familiar para que nosotros pudiéramos escribir este libro de texto. Sin su amor y apoyo este libro no habría sido posible.

Extendemos nuestros sinceros agradecimientos a todos nuestros colegas de EE. UU. y Canadá que nos dieron su consejo y opinión durante la preparación de esta edición, comentando la 7.ª edición, revisando el manuscrito de la 8.ª edición o como revisores técnicos de las pruebas de imprenta de la octava edición. Agradecemos su tiempo, su reflexión y creatividad:

Steven Adelman, Purdue University
Fakhrildeen Albahadily, University of Central Oklahoma
Margaret Asirvatham, University of Colorado
Alton J. Banks, North Carolina State University
Richard Bates, Georgetown University
Russel G. Baughman, Truman State University
Alexis O. Bawagan, Ottawa-Carleton Chemistry Institute
Azzedine Bensalem, Long Island University
Richard Bersohn, Columbia University
Joyce C. Brockwell, Northwestern University
Jim Byrd, California State University —Stanislaus
Lisheng Cai, The University of Illinois at Chicago
Rodney Cate, Midwestern State University
Thomas Chasteen, Sam Houston State University
Klaus Diehmann, Vanier College
Charles Drain, Hunter College
John Evans, New York University
Jan M. Fleisher, The College of New Jersey
Christopher G. Flinn, Memorial University of Newfoundland
Rene Fournier York University
Regina Frey, Washington University
Lucio Gelmini, Grant MacEwan College
Harry H. Gibson, Jr., Austin College
Marcia Gillette, University of Indiana, Kokomo
Jerry Goodisman, Syracuse University
C. Michael Greenlief, University of Missouri
Michael Hampton, York University
Sherman Henzel, Monroe Community College
Robert Hilts, Grant MacEwan College
Pamela Holt, Westmont College
Leonidas J. Jones III, St. Joseph College
George Kreishman, University of Cincinnati
Charles Kutal, University of Georgia
William LaCourse, University of Maryland, Baltimore County
Willem R. Leenstra, University of Vermont
N. Thornton Lipscomb, University of Louisville

John Maguire, Southern Methodist University—Dedman College
Albert Martin, Moravian College
Christie A. McDermott, University of Alberta
Wyatt R. Murphy, Seton Hall University
Allan Nishamura, Westmont College
Joseph Okoh, University of Maryland—Eastern Shore
Gren Patey, University of British Columbia
Bernard L. Powell, University of Texas—San Antonio
Vaughan Pultz, Truman State University
Mary Frances Richardson, Brock University
Darrin Richeson, University of Ottawa
Alan Storr, University of British Columbia
Iwao Teraoka, Polytechnic University—Brooklyn
Mark Thachuk, University of British Columbia
Robert Towery, Houston Baptist University
Maria Vogt, Bloomfield College
Harold Wilson, John Abbott College

También nos gustaría agradecer a los que han revisado ediciones anteriores de este texto, incluyendo

J. Atherton, Memorial University of Newfoundland
Ronald M. Backus, American River College
Richard Bretz, The University of Michigan—Dearborn
Albert W. Burgstahler, The University of Kansas
Donald Campbell, University of Wisconsin—Eau Claire
Robert Crabtree, Yale University
Roberta Day, University of Massachusetts at Amherst
Bob Desiderato, University of North Texas
Daryl J. Doyle, Kettering University
John Forsberg, Saint Louis University
Frank Garland, The University of Michigan—Dearborn
Carter Gilmer, The University of Michigan—Dearborn
Peter L. Gold, The Pennsylvania State University
Stan Granda, University of Nevada, Las Vegas
Alton Hassell, Baylor University
Sherman Henzel, Monroe Community College
Andrew J. Holder, University of Missouri—Kansas City
Charles Keilin, Laney College
Donald Kleinfelter, University of Tennessee
Richard W. Kopp, East Tennessee State University
Edwin H. Lane, Williams Jewell College
Stacey Lowery-Bretz, The University of Michigan—Dearborn
John Maguire, Southern Methodist University
Patricia A. Metz, Texas Tech University
Quichee Mir, Yakima Valley College
Donald Newlin, Montgomery College
Robert Porod, Rock Valley College
Bernard L. Powell, University of Texas at San Antonio
Bruce Prall, Marian College
Paul Reinbold, Southern Nazarene University
George E. Shankle, Angelo State University
Maureen Scharberg, San Jose State University
Anil K. Sharma, Mississippi Valley State University
Julie Stewart, El Camino College
Tamar Y. Susskind, Oakland Community College
Duane Swank, Pacific Lutheran University
Carl A. von Frankenberg, University of Delaware
Garth W. Welch, Weber State University
Ronald Wikholm, University of Connecticut
Warren Yeakel, Henry Ford Community College.

Nuestro agradecimiento especial al equipo de Prentice Hall que partió de la última edición, papel, ficheros y esquemas, y los convirtió en este bello libro. Eliana Ortiz, ayudante editorial, fue la encargada del proceso de coordinación de la revisión. Debra Wechsler, nuestra editora de producción, trabajó con diligencia y mucha paciencia. Apreciamos su

cuidadosa atención con los detalles, su precisión, sus soluciones creativas a los problemas de composición y su gran profesionalidad. Deena Cloud y Karen Karlin, nuestros editores de desarrollo, han hecho un fabuloso trabajo manteniéndonos en la brecha, manejando miles de detalles, manteniendo el sentido del humor y haciendo docenas de preguntas de la forma que lo hacen los mejores estudiantes. Finalmente, agradecemos a John Challice, nuestro editor, por su entusiasmo sin límites, por acudir en nuestra ayuda en situaciones críticas y por organizar todas las fuerzas necesarias en esta extensa revisión.

La respuesta de nuestros colegas y estudiantes mediante sus comentarios, es el estímulo más importante para mantener este libro al día desde una edición a la siguiente. Sus comentarios son bienvenidos.

Ralph H. Petrucci
rhpetrucci@earthlink.net

William S. Harwood
wharwood@indiana.edu

F. Geoffrey Herring
fgh@chem.ubc.ca

ADVERTENCIA: muchos de los compuestos descritos o representados en este texto son peligrosos, así como muchas de las reacciones químicas. No intente realizar ningún experimento descrito o indicado en el texto, excepto con permiso, en un laboratorio autorizado y bajo la supervisión adecuada.

Guía del estudiante para la utilización de este texto

Las siguientes seis páginas son un recorrido a través de algunas de las principales características de este texto y sus recursos integrados en diferentes medios. La utilización de este texto de la forma que se ha diseñado le ayudará a adquirir el conocimiento y las habilidades fundamentales que necesita para tener éxito en la química. !Buena suerte¡

Notas al margen, Recuerde

Estas notas le ayudarán a recordar las ideas introducidas anteriormente en el texto que son importantes, para comprender lo que se está discutiendo en ese momento.

RECUERDE ▸ que si conocen cuatro cualesquiera de las cinco magnitudes, q, m, calor específico, T_f y T_i, puede resolver la Ecuación (7.5) despejando lo que le falta.

Ejemplo práctico A: Cuando se añade 1,00 kg de plomo a 100,0 °C (c = 0,13 J g⁻¹ °C⁻¹) a cierta cantidad de agua a 28,5 °C, la temperatura final de la mezcla agua es 35,2 °C. ¿Qué masa de agua hay?

Ejemplo práctico B: Se añade una muestra de 100,0 g de cobre a 100,0 °C (calor específico = 0,385 J g⁻¹ °C⁻¹) a 50,0 g de agua a 26,5 °C. ¿Cuál es la temperatura final de la mezcla cobre-agua?

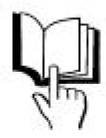


Significado de los valores de los calores específicos

La Tabla 7.1 muestra los calores específicos de varios elementos sólidos ... específico del aluminio, relativamente alto comparado con el de los otros metales ... explicar su utilización en productos diseñados para descongelar rápidamente ...

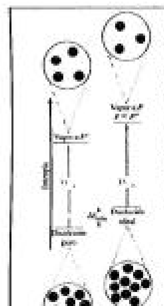
Icono de una actividad para el estudiante en LibroSite (www.librosite.net/petrucci)

Este icono le informa que hay una actividad en el LibroSite del estudiante relacionada con lo que está aprendiendo.



Esquemas moleculares

A veces es difícil visualizar las moléculas y los procesos que no se puede ver directamente. Para ayudarle a comprender lo que está sucediendo a nivel molecular, vuelva a observar con cuidado las descripciones moleculares proporcionadas en el texto y asegúrese que las comprende.



Entropías absolutas



¿Está preguntándose ...?

¿Por qué los iones $Na^+(aq)$ no actúan como ácidos en disolución acuosa?

Si una disolución acuosa de un ion metálico es ácida depende principalmente de dos factores. El primero es la carga del catión; el segundo es el tamaño del ion. Cuanto mayor es la carga del catión, mayor es la capacidad del ion metálico para atraer la densidad electrónica desde el enlace O|H en una molécula de H_2O en su esfera de hidratación, favoreciendo la eliminación de un ion H^+. Cuanto más pequeño es el catión, más concentrada estará la carga positiva. Por tanto, para una carga positiva dada, cuanto más pequeño es el catión, más ácida es la disolución.

La razón de la carga y el volumen del catión se denomina *densidad de carga*.

$$\text{densidad de carga} = \frac{\text{carga iónica}}{\text{volumen iónico}}$$

Cuanto mayor es la densidad de carga, más efectivo es el ion metálico atrayendo la densidad electrónica desde el enlace O—H y más ácido es el catión hidratado. Un catión pequeño con una carga positiva muy concentrada es más capaz de atraer la densidad electrónica desde el enlace O—H que un catión mayor con una carga positiva menos concentrada.

Así, el ion Al^{3+}, pequeño y muy cargado (53 pm de radio iónico), produce disoluciones ácidas pero el catión Na^+ que es mayor (99 pm), con una carga de 1+, no aumenta la concentración de H_3O^+. De hecho, ninguno de los cationes del Grupo 1 produce disoluciones de acidez apreciable y sólamente el Be^{2+} y los elementos del Grupo 2 son suficientemente pequeños para que sus disoluciones sean ácidas ($pK_a = 5{,}4$).

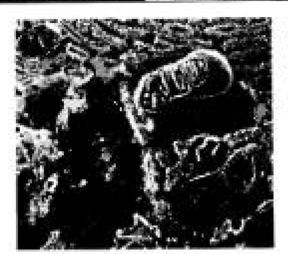
¿Está preguntándose...?

Siempre plantea preguntas sobre lo que está aprendiendo. Al leer el texto las nuevas ideas pueden producirle serias dudas. Las cajas "*¿Está preguntándose...?*" formulan buenas preguntas que los estudiantes hacen con frecuencia.

Cajas "Atención a"

Encontrará una de estas cajas al final de cada capítulo. Se describen con detalle aplicaciones interesantes de la química que está aprendiendo en el mundo real. Esto le ayudará a apreciar la enorme importancia de la química en todos los aspectos de la vida diaria.

Atención a... Reacciones acopladas en sistemas biológicos



[illegible]

Resolución de problemas

Los Ejemplos resueltos van seguidos por los Ejercicios prácticos A y B. Lea con cuidado cada uno de los Ejemplos resueltos. Le ayudan a comprender cómo se resuelven importantes tipos de problemas. Para ayudarle a practicar, cada uno de los ejemplos resueltos va seguido por dos Ejemplos prácticos. El Ejemplo práctico A es un problema muy similar al Ejemplo resuelto. El Ejemplo práctico B es más difícil, más semejante a los problemas del final del capítulo y a los que encontrará en el examen.

Notas para resolución de problemas

Estos recordatorios marginales le previenen de errores comunes y le indican estrategias clave para resolver determinados tipos de problemas.

18.5 *Disoluciones de sales de ácidos polipróticos* **735**

valencia no es difícil de calcular, corresponde al de $Na_3PO_4(aq)$ y el PO_4^{3-} se puede ionizar (hidrolizar) sólo como base.

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_b = K_w/K_a = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,2 \times 10^{-13}} = 2,4 \times 10^{-2}$$

EJEMPLO 18.9

Determinación del pH de una disolución que contiene el anión (A^{n-}) de un ácido poliprótico. El fosfato de sodio, Na_3PO_4, es uno de los componentes de algunas preparaciones que se utilizan para limpiar paredes pintadas antes de volverlas a pintar. ¿Cuál es el pH de una disolución de $Na_3PO_4(aq)$ 1,0 M?

▶ El fosfato de sodio a menudo se vende como fosfato trisódico. Deberían utilizarse guantes protectores cuando se trabaja con este producto. Las grasas y aceites, incluyendo las que se encuentran en la piel humana, se solubilizan en disoluciones muy básicas.

Solución

Podemos escribir, de la manera habitual

	PO_4^{3-}	+ H_2O ⟶	HPO_4^{2-}	+ OH^-	$K_b = 2,4 \times 10^{-2}$
conc. inicial:	1,0 M		—	—	
cambios:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M	
conc. equil:	$(1,0 - x)$ M		x M	x M	

$$K_b = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{x \cdot x}{1,0 - x} = 2,4 \times 10^{-2}$$

Como K_b es bastante grande, no debemos esperar que la simplificación habitual sea adecuada. Es decir, x no es mucho más pequeño que 1,0. La solución de la ecuación de segundo grado, $x^2 + 0,024x - 0,024 = 0$ es $x = [OH^-] = 0,14$ M.

▶ La razón $M_0/K_b = 1,0/0,024 = 42$. Este valor es menor de 100, el valor mínimo que hemos estado utilizando como criterio habitual.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0,14 = 0,85$$
$$pH = 14,00 - 0,85 = 13,15$$

Ejemplo práctico A: Calcule el pH de una disolución acuosa de Na_2CO_3 1,0 M.

(*Sugerencia:* utilice los datos de la Tabla 17.4 para calcular K_b para el ion CO_3^{2-}.)

Ejemplo práctico B: Calcule el pH de una disolución acuosa de Na_2SO_3 0,300 M.

(*Sugerencia:* utilice los datos de la Tabla 17.4)

Es más difícil calcular los valores del pH del $NaH_2PO_4(aq)$ y $Na_2HPO_4(aq)$ que del $Na_3PO_4(aq)$. Esto se debe a que tanto para el $H_2PO_4^-$ como para el HPO_4^{2-} hay que considerar *simultáneamente* dos equilibrios: la ionización como ácido y la ionización como base (hidrólisis). Para disoluciones suficientemente concentradas (como 0,10 M o mayor), los valores del pH resultan ser *independientes* de la concentración de la disolución. A continuación se muestran expresiones generales (con los valores de pK_a de la Tabla 17.4) y su aplicación a $H_2PO_4^-(aq)$ y $HPO_4^{2-}(aq)$:

$$\text{para } H_2PO_4^-: \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2}(2,15 + 7,20) = 4,68 \qquad (18.5)$$

$$\text{para } HPO_4^{2-}: \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{a_2} + pK_{a_3}) = \frac{1}{2}(7,20 + 12,38) = 9,79 \qquad (18.6)$$

Ejemplo de recapitulación

Los hornos de microondas son cada vez más frecuentes en las cocinas de todo el mundo. También son útiles en el laboratorio de química, en particular para secar muestras en análisis químico. Un horno de microondas típico utiliza radiación de microondas con una longitud de onda de 12,2 cm.

¿Hay alguna transición electrónica *posible* en el átomo de hidrógeno que pueda producir radiación de microondas de longitud de onda 12,2 cm?

1. *Calcule la frecuencia de la radiación de microondas.* Las microondas son una forma de radiación electromagnética y por tanto viajan a la velocidad de la luz, $2,998 \times 10^8$ m s^{-1}. Convierta la longitud de onda a metros y después utilice la ecuación $\nu = c/\lambda$.

$$\nu = \frac{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{12,2 \text{ cm} \times 1 \text{ m}/100 \text{ cm}} = 2,46 \times 10^9 \text{ Hz}$$

2. *Calcule la energía asociada a un fotón de la radiación de microondas.* Esto es una aplicación directa de la ecuación de Planck.

$$E = h\nu = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2,46 \times 10^9 \text{ s}^{-1} = 1,63 \times 10^{-24} \text{ J}$$

3. *Determine si hay alguna transición electrónica en el átomo de hidrógeno con una energía por fotón de $1,63 \times 10^{-24}$ J.* Utilice el diagrama de niveles de energía de Bohr para el átomo de hidrógeno de la Figura 9.16. Las diferencias de energía entre los niveles más bajos son del orden de 10^{-18} a 10^{-19} J. Es decir, órdenes de magnitud 10^5-10^6 veces mayores que la energía por fotón de $1,63 \times 10^{-24}$ J del apartado 2. Sin embargo, observe que las diferencias de energía se hacen más pequeñas progresivamente cuanto mayor es el número de la órbita. Cuando n se aproxima a ∞, las diferencias de energía se aproximan a cero, y algunas transiciones entre órbitas de orden elevado corresponderán a radiación de microondas (véase también el Ejercicio 101).

Ejemplos de recapitulación

Están incluidos en todos los capítulos y tienen dos propósitos: resumen muchos de los conceptos clave del capítulo y le muestran cómo resolver ejercicios más complicados (como los del final del capítulo).

Ejercicios multimedia

1. La animación del **Equilibrio de un ácido débil** (*e-Capítulo 5.1*) ilustra las reacciones directa e inversa que tienen lugar. Es importante mantener una imagen mental de este proceso para continuar estudiando diferentes reacciones. Proponga un método para describir cuantitativamente la forma de fracción de la disolución cuando se alcanza el equilibrio.
2. ¿Cuáles son los iones espectador presentes en la película **Reacciones de precipitación** (*e-Capítulo 5.2*) después de la formación de cada precipitado? ¿Por qué permanecen estas especies en disolución?
3. La animación **Introducción a ácidos y bases** (*e-Capítulo 5.5*) muestra un número relativamente grande de especies que se disocian y se recombinan. (a) Utilizando un valor 1,0 g/mL para la densidad del agua, calcule el número de protones producido en una disolución acuosa 0,10 M de HNO_3.
4. En la película **Química de oxidación-reducción del estaño y el cinc** (*e-Capítulo 5.4*), (a) identifique las especies que se oxidan y se reducen en la reacción. Observe que la reacción comienza inmediatamente pero va disminuyendo su velocidad con el tiempo. (b) Considerando las distintas etapas de una reacción de oxidación-reducción, ¿cuál es la causa de la disminución de velocidad de la reacción? (c) ¿Qué puede cambiarse en los reactivos para acelerar la reacción?
5. Un método adecuado para seguir las concentraciones relativas de las especies ácido y base en disolución es la medida de una magnitud denominada pH. (a) En la animación **Valoración ácido-base** (*e-Capítulo 5.7*), ¿qué causa el rápido cambio de pH cuando se añade una sola gota de base después de haberse alcanzado el punto de equivalencia? (b) Si se duplica la

Ejercicios multimedia

Estos ejercicios sólo pueden ser respondidos utilizando LibroSite.

Multimedia para el estudiante



Página web del libro (LibroSite) (www.librosite.net/petrucci)

LibroSite es una página web asociada al libro, con una gran variedad de recursos y material adicional tanto para los profesores como para estudiantes. Apoyos a la docencia, ejercicios de autocontrol, enlaces relacionados, material de investigación, etc., hacen de LibroSite el complemento académico perfecto para este libro.

Se ha construido específicamente para *Química General*, 8.ª edición, y está organizada por capítulos. No hay nada más fácil de utilizar.

1 Las propiedades de la materia y su medida

Contenido



La restauración de obras de arte, como esta pintura de Rafael, se basa, en gran medida, en las propiedades físicas y químicas de los materiales.

En los últimos tiempos la gente se ha sensibilizado de forma creciente con respecto a la química, debido a problemas medioambientales como la lluvia ácida o la destrucción de la capa de ozono. Sin embargo, las descripciones populares de estos problemas no suelen proporcionar suficiente conocimiento de los principios básicos, aunque estos sean necesarios para aplicar los conocimientos de química a los problemas del mundo real. El dominio de estos principios requiere una aproximación más sistemática a la ciencia química. En este capítulo estudiaremos algunos de los términos más elementales que utilizan los químicos y los métodos generales que emplean para hacer medidas y para expresar sus resultados. Algunos contenidos de este capítulo pueden resultarle familiares gracias a sus estudios anteriores.

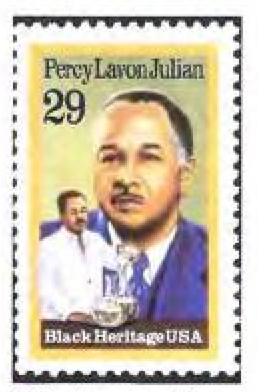


▲ La doctora Susan Solomon, química y científica responsable de la expedición nacional del ozono a la Antártida en 1986-87, es mundialmente conocida como experta en el estudio interdisciplinar de la disminución del ozono estratosférico.

1.1 El alcance de la química

La química estudia la materia, incluyendo a nosotros mismos y a todo lo que nos rodea. En muchas de nuestras actividades intervienen las reacciones químicas, cambios de una sustancia química a otra. Cuando cocinamos, los alimentos sufren cambios químicos y después de comer, nuestros cuerpos llevan a cabo reacciones químicas complejas para extraer los nutrientes que pueden utilizar. La gasolina que emplean nuestros automóviles como combustible es una mezcla de docenas de compuestos químicos diferentes. La combustión de esta mezcla proporciona la energía que impulsa al automóvil. Desgraciadamente, algunas de las sustancias que se producen en la combustión de la gasolina intervienen en la contaminación atmosférica. Paradójicamente, aunque muchos de los problemas del medio ambiente que asedian a la sociedad moderna tienen un origen químico, los métodos para controlar y corregir estos problemas son también en gran medida de naturaleza química. Por tanto, de alguna manera, la química nos afecta a todos.

A veces se llama a la química la ciencia central por estar relacionada con muchos otros campos científicos y con tantas áreas a las que se dedican el esfuerzo y la curiosidad humanas. Los químicos que desarrollan nuevos materiales para mejorar los dispositivos electrónicos, como las pilas solares, los transistores y los cables de fibra óptica, trabajan en la zona fronteriza de la química con la física y la ingeniería. Los que desarrollan nuevos fármacos contra el cáncer o el SIDA trabajan en la zona fronteriza de la química con la farmacología y la medicina. Los bioquímicos están interesados en los procesos que tienen lugar en los seres vivos. Los químico-físicos se dedican a los principios fundamentales de la física y la química, intentando contestar a las preguntas básicas que se plantean en todas las áreas de la química: ¿por qué algunas sustancias reaccionan entre sí y otras no? ¿Con qué velocidad tendrá lugar una reacción química determinada? ¿Cuánta energía utilizable puede extraerse de una reacción química? Los químicos analíticos estudian los procedimientos para separar e identificar las sustancias químicas. Los científicos especializados en medio ambiente utilizan ampliamente muchas de las técnicas desarrolladas por los químicos analíticos. Los químicos orgánicos centran su atención en las sustancias que contienen carbono e hidrógeno combinados con otros pocos elementos. La mayor parte de las sustancias son compuestos químicos orgánicos. Por ejemplo, las células de los seres vivos están formadas por agua y compuestos químicos orgánicos, más una pequeña cantidad de varias sales. Aunque las áreas de la química orgánica y la inorgánica se solapan de muchas formas, los químicos inorgánicos se centran en la mayoría de los elementos, exceptuando el carbono.



▲ Como bioquímico, Percy Julian (1899-1975) desarrolló una serie de productos farmacéuticos basados en los extractos de soja. Uno de sus logros iniciales fue un tratamiento para el glaucoma. Más tarde, el Dr. Julian fundó su propia compañía, en la que se desarrollaron tratamientos para la artritis y otras enfermedades.

Aunque la química es una ciencia madura, su panorama está salpicado de retos y preguntas sin responder. La tecnología moderna requiere materiales nuevos con propiedades poco usuales, y los químicos deben diseñar métodos para producir estos materiales. La medicina moderna necesita fármacos formulados para llevar a cabo tareas específicas en el cuerpo humano, y los químicos deben diseñar las estrategias para sintetizar estos fármacos a partir de compuestos iniciales relativamente simples. La sociedad exige mejoras en los métodos de control de la contaminación, sustitutos para las materias primas que escasean, métodos seguros para deshacerse de los residuos tóxicos y modos más eficaces de extraer energía de los combustibles. Los químicos trabajan en todas estas áreas.

El progreso de la ciencia es una consecuencia de la forma de trabajar de los científicos, al plantearse las preguntas adecuadas, diseñar los experimentos correctos para proporcionar las respuestas adecuadas y formular explicaciones aceptables de sus hallazgos. Examinemos a continuación el método científico con más detenimiento.

1.2 El método científico

La ciencia se diferencia de otros campos del saber por el *método* que utilizan los científicos para adquirir conocimientos y en el significado especial de estos conocimientos. Los conocimientos científicos se pueden utilizar para explicar fenómenos naturales y, a veces, para *predecir* acontecimientos futuros.

Los antiguos griegos desarrollaron algunos métodos potentes para la adquisición de conocimientos, especialmente en matemáticas. La estrategia de los griegos consistía en empezar con algunas suposiciones o premisas básicas. Entonces, mediante el método denominado *razonamiento deductivo* debían alcanzarse por lógica algunas conclusiones.

Por ejemplo, si $a = b$ y $b = c$, entonces $a = c$. Sin embargo, la deducción por sí sola no es suficiente para la adquisición de conocimientos científicos. El filósofo griego Aristóteles *supuso* cuatro sustancias fundamentales: aire, tierra, agua y fuego. Aristóteles creía que todas las demás sustancias estaban formadas por combinaciones de estos cuatro elementos. Los químicos de hace varios siglos (más conocidos como los alquimistas) intentaron sin éxito aplicar la idea de los cuatro elementos para transformar plomo en oro. Su fracaso se debió a muchas razones, entre ellas la falsedad de la suposición de los cuatro elementos.

El método científico se originó en el siglo XVII con personas como Galileo, Francis Bacon, Robert Boyle e Isaac Newton. La clave del método es que no se hacen suposiciones iniciales, sino que se llevan a cabo observaciones minuciosas de los fenómenos naturales. Cuando se han hecho observaciones suficientes como para que comience a emerger un patrón de comportamiento, se formula una generalización o ley natural que describa el fenómeno. Las **leyes naturales** son proposiciones concisas, frecuentemente en forma matemática, acerca del comportamiento de la naturaleza. El proceso de observaciones que conducen a una proposición de carácter general o ley natural recibe el nombre de *razonamiento inductivo*. Por ejemplo, a comienzos del siglo XVI el astrónomo polaco Nicolás Copérnico (1473-1543), basándose en un estudio cuidadoso de las observaciones astronómicas, concluyó que el planeta Tierra se mueve alrededor del sol según una órbita circular, aunque en aquella época se enseñaba, sin ninguna base científica, que el sol y los otros cuerpos celestiales giraban alrededor de la Tierra. Podemos considerar la proposición de Copérnico como una generalización o ley natural. Otro ejemplo de ley natural es la desintegración radiactiva que establece el tiempo que tardará una sustancia radiactiva en perder su actividad.

Para probar una ley natural el científico diseña una situación controlada o *experimento*, para ver si las conclusiones que se deducen de la ley natural concuerdan con los resultados experimentales. El éxito de una ley natural viene dado por su capacidad de sintetizar las observaciones y de predecir fenómenos nuevos. El trabajo de Copérnico alcanzó un gran éxito porque Copérnico fué capaz de predecir las posiciones futuras de los planetas con mas precisión que sus contemporáneos. Sin embargo, no debemos considerar una ley natural como una verdad *absoluta*. Futuros experimentos pueden obligarnos a modificar la ley o a desecharla. Medio siglo después, Johannes Kepler mejoró las ideas de Copérnico mostrando que los planetas no describen órbitas circulares sino elípticas.

Una **hipótesis** es un intento de explicación de una ley natural. Si la hipótesis es consistente con las pruebas experimentales, se la denomina teoría. Sin embargo, podemos utilizar este término en un sentido más amplio. Una **teoría** es un modelo o una manera de examinar la naturaleza que puede utilizarse para explicar los fenómenos naturales y hacer predicciones sobre los mismos. Cuando se proponen teorías diferentes o contradictorias, se elige generalmente la que proporciona las mejores predicciones. También se prefiere la teoría que requiere el menor número de suposiciones, es decir, la teoría más simple. Cuando pasa el tiempo y se acumulan nuevas evidencias experimentales, la mayor parte de las teorías científicas se modifican y algunas se desechan.

El método científico es la combinación de las observaciones y experimentos junto con la formulación de leyes, hipótesis y teorías. En el margen se ilustra el método científico mediante un diagrama de flujo. Pero no es acertado suponer que el éxito científico está garantizado si simplemente se siguen una serie de procedimientos semejantes a los de un libro de cocina. A veces los científicos desarrollan un patrón de pensamiento en su campo del saber, conocido como un *paradigma*, cuyo éxito es grande al principio, pero después no lo es tanto. Puede ser necesario un nuevo paradigma. Por ejemplo, durante mucho tiempo se creyó en psiquiatría que toda enfermedad mental era un producto de la mente y no del cuerpo. Un nuevo paradigma en psiquiatría reconoce que algunas enfermedades mentales están causadas por desequilibrios químicos corporales. Por último, muchos des-

▲ Ilustración del método científico.



▲ Louis Pasteur (1822-1895). Este gran seguidor del método científico desarrolló la teoría de los gérmenes como causa de las enfermedades, la esterilización de la leche por pasteurización y la vacuna contra la rabia. Algunos le consideran el médico más grande de todos los tiempos. De hecho, Pasteur, por sus estudios y por su actividad profesional, no fue médico sino químico.

cubrimientos se han hecho de forma accidental (como los rayos X, la radioactividad y la penicilina, por nombrar unos pocos). Estos son los descubrimientos casuales. El inventor americano Charles Goodyear estaba investigando en 1839 un tratamiento para el caucho natural que lo hiciese menos frágil en frío y menos pegajoso en caliente. En el transcurso de su trabajo, derramó por accidente una mezcla de caucho y azufre sobre una placa caliente y descubrió que el producto resultante tenía exactamente las propiedades que estaba buscando. Por tanto, los científicos (y los inventores) necesitan estar siempre alerta a las observaciones inesperadas. Quizás nadie ha sido más consciente de esto que Louis Pasteur, que escribió "La casualidad favorece a la mente que está preparada".

1.3 Propiedades de la materia

Las definiciones de química que se encuentran en los diccionarios incluyen los términos *materia*, *composición* y *propiedades*, como en la frase: "la química es la ciencia que trata de la composición y propiedades de la materia". En esta sección y en la siguiente se estudiarán algunas ideas básicas sobre estos tres términos, esperando que con ello se comprenda mejor el objeto de la química.

La **materia** es todo lo que ocupa espacio, tiene una propiedad llamada *masa* y posee inercia. Cada ser humano es un objeto material. Todos ocupamos espacio y describimos nuestra masa por medio de una propiedad relacionada con ella, nuestro peso. (La masa y el peso se describen con más detalle en la Sección 1.5. La inercia se describe en el Apéndice B.) Todos los objetos que vemos a nuestro alrededor son objetos materiales. Los gases de la atmósfera, aunque invisibles, son ejemplos de la materia, ocupan espacio y tienen masa. La luz solar *no* es materia sino una forma de energía. Sin embargo, podemos esperar unos capítulos antes de introducir el concepto de energía.

La **composición** se refiere a las partes o componentes de una muestra de materia y a sus proporciones relativas. El agua ordinaria está formada por dos sustancias más simples, hidrógeno y oxígeno, presentes en determinadas proporciones fijas. Un químico diría que la composición en masa del agua es de 11,19 por ciento de hidrógeno y 88,81 por ciento de oxígeno. El peróxido de hidrógeno, sustancia utilizada como blanqueante y desinfectante, también está formado por hidrógeno y oxígeno, pero tiene una composición diferente. El peróxido de hidrógeno está formado por 5,93 por ciento de hidrógeno y 94,07 por ciento de oxígeno en masa.

Las **propiedades** son las cualidades y atributos que podemos utilizar para distinguir una muestra de materia de otra. Pueden establecerse visualmente en algunos casos. Así, podemos distinguir mediante el *color* entre el sólido de color marrón rojizo, llamado cobre, y el sólido de color amarillo, llamado azufre (Figura 1.1). Las propiedades de la materia se agrupan generalmente en dos amplias categorías: propiedades físicas y propiedades químicas.

Las propiedades y transformaciones físicas

Una **propiedad física** es la que tiene una muestra de materia mientras no cambie su composición. Con un martillo se pueden preparar hojas delgadas o láminas de cobre (véase la Figura 1.1). Los sólidos que tienen esta propiedad se dice que son *maleables*. El azufre



▶ **FIGURA 1.1**
Propiedades físicas del azufre y el cobre
Un trozo de azufre (izquierda) golpeado con un martillo, se deshace en forma de polvo fino. El cobre (derecha) puede obtenerse en forma de pepitas, y puede transformarse en peleis o ser estirado en forma de alambre o de láminas finas si se golpea con un martillo.



Animación comparando transformaciones físicas y químicas

no es maleable. Si golpeamos un trozo de azufre con un martillo, el trozo se deshace en forma de polvo. El azufre es *frágil*. Otras propiedades físicas del cobre, que no tiene el azufre, son la capacidad de ser estirado en forma de alambre (ductilidad) y la capacidad de conducir el calor y la electricidad.

Algunas veces una muestra de materia cambia su aspecto físico, es decir, experimenta una transformación física. En una **transformación física** pueden cambiar algunas de las propiedades físicas de la muestra de materia, pero su composición permanece *inalterada*. Cuando el agua líquida se congela formándose agua sólida (hielo), sin duda el agua parece diferente y, en muchos sentidos, lo es. Sin embargo permanece inalterada la composición en masa del agua, 11,19 por ciento de hidrógeno y 88,81 por ciento de oxígeno.



▲ **FIGURA 1.2**
Reacción con el ácido clorhídrico: comparación de una propiedad química del zinc y el oro
Un clavo recubierto de zinc (galvanizado) reacciona con el ácido clorhídrico produciéndose burbujas de gas hidrógeno. La cadena de oro no es atacada por el ácido clorhídrico. La capa de zinc del clavo de la fotografía se ha consumido por completo, dejando al descubierto el hierro del interior. La reacción del hierro con el ácido clorhídrico hace que se coloree la disolución.

Las propiedades y transformaciones químicas

En una **transformación química** o **reacción química**, una o más muestras de materia se convierten en nuevas muestras con composiciones *diferentes*. Por tanto, la clave para identificar una transformación química es observar un *cambio* en la composición. Cuando se quema un papel tiene lugar una transformación química. El papel es un material complejo, pero sus componentes principales son carbono, hidrógeno y oxígeno. Los productos principales de la combustión son dos gases, uno de ellos formado por carbono y oxígeno (dióxido de carbono) y el otro por hidrógeno y oxígeno (agua en forma de vapor). La capacidad de arder del papel es un ejemplo de propiedad química. Una **propiedad química** es la capacidad (o incapacidad) de una muestra de materia para experimentar un cambio en su composición bajo ciertas condiciones.

El zinc reacciona con una disolución de ácido clorhídrico produciéndose gas hidrógeno y una disolución acuosa de cloruro de zinc (Figura 1.2). La capacidad del zinc para reaccionar con el ácido clorhídrico es una de las propiedades químicas características del zinc. La *incapacidad* del oro para reaccionar con el ácido clorhídrico es una de las propiedades químicas del oro. El sodio reacciona no sólo con el ácido clorhídrico sino también con el agua. El zinc, el oro y el sodio son similares en algunas de sus propiedades físicas. Por ejemplo, todos ellos son maleables y buenos conductores del calor y la electricidad. Sin embargo, el zinc, el oro y el sodio son bastante diferentes en sus propiedades químicas. El conocimiento de estas diferencias nos ayuda a comprender porqué el zinc, que no reacciona con el agua, puede utilizarse para hacer clavos y piezas de tejados y canalones, mientras que el sodio no. También podemos comprender porqué el oro es apreciado por ser químicamente inerte para hacer joyas y monedas: ni se oxida ni se altera. En nuestro estudio de la química veremos porqué las sustancias tienen propiedades diferentes y cómo estas diferencias determinan el uso que hacemos de los materiales.

1.4 Clasificación de la materia

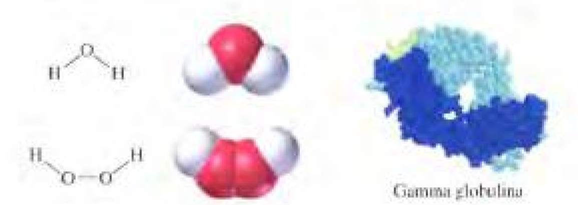
Como se describirá con más detalle en los siguientes capítulos, la materia está formada por unas unidades diminutas denominadas **átomos**. Actualmente sabemos que existen 115 tipos diferentes de átomos y ¡*toda* la materia está formada únicamente por estos 115 tipos! Estos 115 tipos de átomos son la base de los 115 elementos. Un **elemento** químico es una sustancia formada solamente por un *sólo* tipo de átomo. Los elementos conocidos comprenden desde sustancias comunes como el carbono, el hierro y la plata, hasta sustancias poco frecuentes como el lutecio y el tulio. En la naturaleza podemos encontrar aproximadamente 90 de estos elementos. El resto no aparecen de forma natural y solamente podemos obtenerlos artificialmente. En la contracubierta delantera, se encuentra una lista completa de los elementos y también una ordenación especial de los mismos en forma de tabla, denominada tabla periódica. La tabla periódica, guía de los elementos para el químico, será descrita en el Capítulo 2 y la utilizaremos a lo largo de la mayor parte del texto.

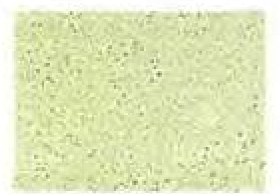
► La identidad del átomo se establece por medio de una característica denominada número atómico, que se introduce en la Sección 2.3. Las investigaciones en física nuclear de los últimos años han proporcionado varios elementos nuevos. Los elementos números 110 y 111 se descubrieron en 1994, el elemento 112 en 1996 y los elementos 114, 116 y 118 en 1999.

Los **compuestos** químicos son sustancias en las que se combinan entre sí los átomos de *diferentes* elementos. Los científicos han identificado millones de compuestos químicos diferentes. En algunos casos podemos aislar una molécula de un compuesto. Una **molécula** es la entidad más pequeña posible en la que se mantienen las mismas proporciones


Película sobre mezclas y compuestos

de los átomos constituyentes que en el compuesto químico. Una molécula de agua está formada por tres átomos: dos átomos de hidrógeno unidos a un solo átomo de oxígeno. Una molécula de peróxido de hidrógeno tiene dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno; los átomos de oxígeno están unidos entre sí y hay un átomo de hidrógeno unido a cada átomo de oxígeno. En cambio, una molécula de la proteína de la sangre llamada gamma globulina, está formada por 19.996 átomos de sólo cuatro tipos: carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

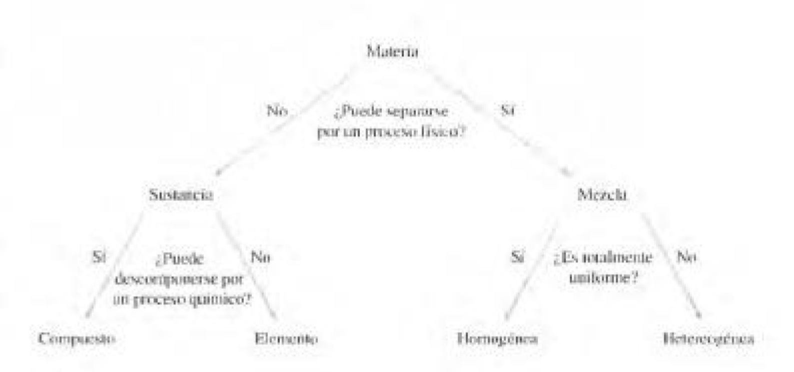




▲ ¿Homogéneo o heterogéneo? Cuando la leche homogeneizada se observa a través de un microscopio, se ve que consiste en gotas de grasa dispersas en un medio acuoso. La leche homogeneizada es una mezcla *heterogénea*.

La composición y las propiedades de un elemento o compuesto son uniformes en cualquier parte de una muestra determinada, o en muestras distintas del mismo elemento o compuesto. Los elementos y compuestos se denominan **sustancias** (en sentido químico, el término *sustancia* debe utilizarse solamente para elementos y compuestos). Cuando se describen *mezclas* de sustancias se utilizan los términos **disolución** o **mezcla homogénea** para mezclas cuyas composición y propiedades son uniformes en cualquier parte de una muestra determinada, pero pueden variar de una muestra a otra. Una determinada disolución acuosa de sacarosa (azúcar de caña) tiene un dulzor uniforme en cualquier parte de la disolución, pero el dulzor de otra disolución de sacarosa puede ser muy distinto si las proporciones de azúcar y agua son diferentes. El aire ordinario es una mezcla homogénea de varios gases, principalmente los *elementos* nitrógeno y oxígeno. El agua del mar es una disolución de los *compuestos* agua, cloruro de sodio (sal) y muchos otros. La gasolina es una mezcla homogénea o disolución de docenas de compuestos.

En las **mezclas heterogéneas**, como la formada por arena y agua, los componentes se separan en zonas diferenciadas. Por tanto, la composición y las propiedades físicas varían de una parte a otra de la mezcla. Una salsa para ensalada, una losa de hormigón y una hoja de una planta son todos ellos heterogéneos. Generalmente, es fácil distinguir las mezclas heterogéneas de las homogéneas. La Figura 1.3 muestra un esquema para clasificar la materia en elementos y compuestos y en mezclas homogéneas y heterogéneas.

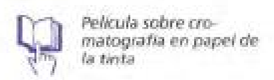


▶ **FIGURA 1.3 Esquema de clasificación de la materia**
Cualquier muestra de materia es, o bien una sustancia pura (un elemento o un compuesto), o bien una mezcla de sustancias. A nivel molecular, un elemento está formado por átomos de un sólo tipo y un compuesto por dos o más tipos de átomos, unidos generalmente en forma de moléculas. En una mezcla homogénea los átomos y moléculas están mezclados al azar a nivel molecular. En las mezclas heterogéneas los componentes están físicamente separados, como en la capa de moléculas de octano (un componente de la gasolina) que flota sobre una capa de moléculas de agua.

Separación de mezclas

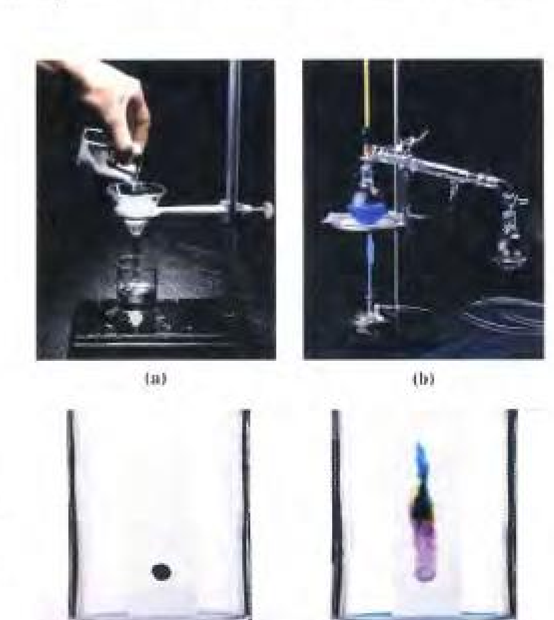
Los componentes de una mezcla pueden separarse mediante transformaciones *físicas* adecuadas. Pensemos otra vez en la mezcla heterogénea de arena y agua. Cuando echamos esta mezcla en un embudo provisto de un papel de filtro poroso, el agua líquida pasa a su través y la arena queda retenida en el papel. Este proceso de separación, de un sólido del líquido en el que se encuentra en suspensión, recibe el nombre de *filtración*. (Figura 1.4a). Es probable que utilice este procedimiento en el laboratorio. Por otra parte, no se puede separar una mezcla homogénea (disolución) de sulfato de cobre(II) en agua por filtración porque todos los componentes pasan a través del papel. Sin embargo, podemos hervir la disolución de sulfato de cobre(II) en agua. El agua líquida pura se obtiene del vapor liberado al hervir la disolución. Cuando se ha separado toda el agua, el sulfato de cobre(II) permanece en el recipiente. Este proceso se denomina *destilación* (Figura 1.4b).

Otro método de separación disponible para los químicos modernos se basa en la distinta capacidad de los compuestos para adherirse a las superficies de varias sustancias sólidas, como el papel o el almidón. Este es el fundamento de la técnica de cromatografía. La separación de la tinta en un filtro de papel (Figura 1.4c-d) ilustra los impresionantes resultados que se pueden obtener con la la técnica de cromatografía.



Descomposición de compuestos

Un compuesto químico mantiene su identidad durante las transformaciones físicas pero puede *descomponerse* en sus elementos constituyentes por medio de transformaciones químicas. Es más difícil llevar a cabo la descomposición de un compuesto en sus elementos constituyentes que la mera separación física de las mezclas. La extracción del hierro de



▶ FIGURA 1.4
Ejemplo de transformación física: separación de mezclas
(a) Separación de una mezcla heterogénea por filtración: el sulfato de cobre(II) sólido queda retenido en el filtro de papel. **(b)** Separación de una mezcla homogénea por destilación: el sulfato de cobre(II) permanece en el matraz de la izquierda cuando el agua pasa al matraz de la derecha por evaporación y posterior condensación a líquido. **(c)** Separación de los componentes de la tinta utilizando cromatografía: puede observarse una mancha de tinta negra justo encima de la línea del agua que asciende por el papel. **(d)** El agua ha disuelto los componentes coloreados de la tinta, que quedan retenidos en zonas diferentes del papel según su distinta tendencia a adherirse sobre él.



▲ **FIGURA 1.5**
Ejemplo de transformación química: descomposición del dicromato de amonio

los minerales de óxido de hierro requiere un alto horno. La obtención de magnesio a partir de cloruro de magnesio a escala industrial requiere electricidad. Generalmente es más fácil convertir un compuesto en otros compuestos mediante reacción química, que separar un compuesto en sus elementos constituyentes. Por ejemplo, cuando se calienta el dicromato de amonio se descompone, formándose las sustancias óxido de cromo(III), nitrógeno y agua. Esta reacción, que se utilizaba en las películas para simular un volcán, se muestra en la Figura 1.5.

Estados de la materia

La materia suele encontrarse en uno de los tres *estados*: sólido, líquido o gas. En un **sólido**, los átomos o moléculas están en contacto próximo, a veces en disposiciones muy organizadas que se llaman *cristales*. Un sólido ocupa un volumen de forma definida. En un **líquido**, los átomos o moléculas están generalmente separados por distancias mayores que en un sólido. El movimiento de estos átomos o moléculas proporciona al líquido una de sus propiedades más características: la capacidad de fluir cubriendo el fondo y adoptando la forma del recipiente que lo contiene. En un **gas** las distancias entre átomos o moléculas son mucho mayores que en un líquido. Un gas siempre se expande hasta llenar el recipiente que lo contiene. Dependiendo de las condiciones, una sustancia puede existir sólo en uno de los estados de la materia, o puede estar en dos o tres estados. Así, cuando el hielo de una charca empieza a fundirse en primavera, el agua está en dos estados, el sólido y el líquido (realmente en tres estados, si tenemos en cuenta el vapor del agua del aire en contacto con la charca).

La Figura 1.6 compara los tres estados de la materia desde dos puntos de vista distintos. El punto de vista *macroscópico* se refiere a cómo percibimos la materia con nuestros ojos, a través de la apariencia externa de los objetos. El punto de vista *microscópico* describe la materia como los químicos la conciben: en función de los átomos y moléculas y de su comportamiento. En este texto describiremos muchas propiedades macroscópicas observables de la materia, pero para explicar estas propiedades frecuentemente volveremos nuestra vista al nivel atómico o molecular; es decir, al nivel microscópico.

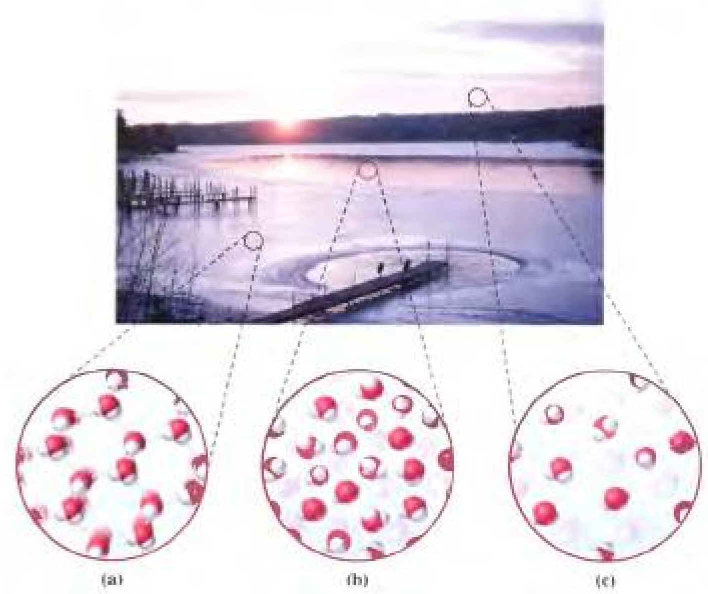
1.5 Medida de las propiedades de la materia. Unidades SI

La química es una ciencia *cuantitativa*. Esto significa que en muchos casos podemos medir una propiedad de una sustancia y compararla con un patrón que tenga un valor conocido de la propiedad. Expresamos la medida como el producto de un *número* y una *unidad*. La unidad indica el patrón con el que hemos comparado la cantidad medida. Cuando decimos que la longitud del campo de fútbol es de 100 yardas, queremos decir que el campo es 100 veces más largo que un patrón de longitud llamado yarda (yd). En esta sección introduciremos algunas unidades básicas de medida que son importantes para los químicos.

▶ La información que no es numérica, como el color azul, es información *cualitativa*.

El sistema científico de medidas se llama *Système Internationale d'Unités* (Sistema Internacional de Unidades) y de forma abreviada SI. Es una versión moderna del sistema métrico, un sistema basado en la unidad de longitud llamada *metro* (m). El metro se definió originalmente como la diezmillonésima parte de la distancia del Ecuador al Polo Norte. Esta longitud se trasladó a una barra metálica conservada en París. Desafortunadamente, la longitud de la barra está sometida a cambios con la temperatura y no puede reproducirse exactamente. El sistema SI sustituye la barra patrón del metro por una magnitud que puede reproducirse en cualquier sitio: 1 metro es la distancia recorrida por la luz en el vacío en 1/299 792 458 de un segundo. La longitud es otra de las siete magnitudes fundamentales del sistema SI (*véase* la Tabla 1.1). Cualquier otra magnitud tiene unidades que se derivan de estas siete. El sistema SI es un sistema *decimal*. Las magnitudes que difieren de la unidad básica en potencias de diez se indican por medio de prefijos escritos antes de la unidad básica. Por ejemplo, el prefijo *kilo* significa *mil veces* (10^3)





▲ **FIGURA 1.6 Los aspectos macroscópico y microscópico de la materia**
La fotografía muestra una laguna helada con los tres estados de la materia, tal como los percibimos desde el punto de vista macroscópico: **(a)** hielo (agua sólida), **(b)**, agua líquida y **(c)** agua gaseosa. Dentro de los círculos se muestra cómo conciben los químicos estos estados desde el punto de vista microscópico. En el hielo (agua sólida) hay una estructura de moléculas de agua con un empaquetamiento bastante compacto, cada molécula consta de un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno. En el agua líquida las unidades son moléculas de agua bastante móviles. La forma gaseosa del agua está formado por moléculas de agua muy separadas entre sí.

TABLA 1.1 Magnitudes básicas SI

Magnitud física	Unidad	Abreviatura
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia[a]	mol	mol
Intensidad de corriente eléctrica[b]	amperio	A
Intensidad luminosa[c]	candela	cd

[a] El mol se introduce en la Sección 2.7.

[b] La intensidad de corriente eléctrica se describe en el Apéndice B y en el Capítulo 21.

[c] La intensidad luminosa no se describe en este texto.

TABLA 1.2 Prefijos SI

Múltiplo	Prefijo
10^{18}	exa (E)
10^{15}	peta (P)
10^{12}	tera (T)
10^{9}	giga (G)
10^{6}	mega (M)
10^{3}	kilo (k)
10^{2}	hecto (h)
10	deca (da)
10^{-1}	deci (d)
10^{-2}	centi (c)
10^{-3}	milli (m)
10^{-6}	micro (µ)[a]
10^{-9}	nano (n)
10^{-12}	pico (p)
10^{-15}	femto (f)
10^{-18}	atto (a)

[a] Letra griega µ.

la unidad básica y se abrevia por k. Así un *kilómetro* = *1000* metros o 1 km = 1000 m. La Tabla 1.2 muestra los prefijos SI.

La mayor parte de las medidas de la química se hacen en unidades SI. Algunas veces debemos convertir unas unidades SI en otras unidades SI, como cuando se convierten kilómetros a metros. Otras veces debemos convertir medidas expresadas en unidades que no son SI en unidades SI, o viceversa. En todos estos casos debemos utilizar un *factor de conversión* o una serie de factores de conversión, en un esquema denominado secuencia de conversión. En las secciones siguientes se verá cómo se resuelven problemas utilizando una secuencia de conversión. Este método de resolución de problemas se describe con más detalle en el Apéndice A.

Masa

Masa es la cantidad de materia de un objeto. En el sistema SI, el patrón de masa es un *kilogramo* (kg), que es una unidad bastante grande para la mayoría de las aplicaciones químicas. Más frecuentemente utilizamos la unidad *gramo* (g), que es aproximadamente la masa de tres pastillas de aspirina.

Peso es la fuerza con que la gravedad actúa sobre un objeto. Es directamente proporcional a la masa, como se muestra en las ecuaciones siguientes.

$$W \propto m \quad \text{y} \quad W = g \cdot m \tag{1.1}$$

Un objeto material tiene una masa constante (*m*), que no depende de cómo o en dónde se mida. Por otra parte, su peso (*W*) puede variar debido a que la aceleración de la gravedad (*g*) varía un poco de unos puntos de la Tierra a otros. Así, un objeto que pesa 100,0 kg en San Petersburgo (Rusia), pesa sólo 99,6 kg en Panamá (alrededor de un 0,4 por ciento menos). El mismo objeto pesaría sólo unos 17 kg en la luna. Aunque el peso varía de un lugar a otro, la *masa* del objeto es la *misma* en los tres lugares. Con frecuencia los términos *peso* y *masa* se utilizan de forma intercambiable, pero solamente la *masa* es la medida de la cantidad de materia. Un dispositivo habitual en el laboratorio para medir la masa es la balanza.

► El símbolo ∝ significa "proporcional a" y puede ser reemplazado por el signo igual y una constante de proporcionalidad. En la expresión (1.1) la constante de proporcionalidad es la aceleración debida a la gravedad, *g*. *Véase* el Apéndice B.



Actividad sobre los prefijos SI

El principio que se utiliza en la balanza es el de contrarrestar la fuerza con que actúa la gravedad sobre una masa desconocida con una fuerza de igual magnitud que puede medirse con precisión. En los modelos antiguos de balanzas, esto se consigue a través de la fuerza de gravedad, que actúa sobre objetos llamados *pesas* cuya masa se conoce con precisión. En los tipos de balanzas más frecuentes hoy en día en los laboratorios, las balanzas electrónicas, la fuerza que contrarresta a la gravedad es una fuerza magnética producida por el paso de una corriente eléctrica a través de un electroimán. Primero se equilibra la balanza cuando no hay ningún objeto sobre el plato. Cuando el objeto a pesar se coloca en el plato, la balanza se desequilibra. Para recuperar el equilibrio se debe hacer pasar por el electroimán una corriente eléctrica adicional. La magnitud de esta corriente adicional es proporcional a la masa del objeto que se está pesando y se establece su equivalencia con una lectura de masa que aparece en la escala de la balanza.



► Una balanza electrónica.

Tiempo

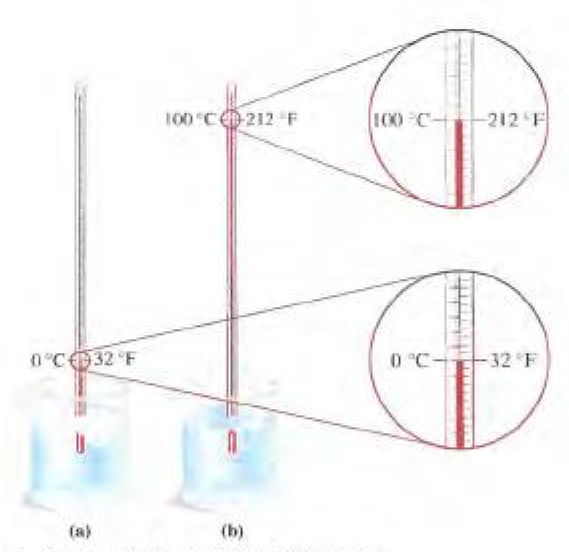
En nuestra vida diaria medimos el tiempo en segundos, minutos, horas y años, dependiendo de si se trata de intervalos cortos (como el de una carrera de 100 m) o largos (como el tiempo que falta para la siguiente aparición del cometa Halley en el año 2062). Todas estas unidades se utilizan en el trabajo científico, aunque el patrón SI del tiempo es el *segundo* (s). No es fácil establecer un intervalo de tiempo de 1 segundo. Antiguamente se basaba en la duración de un día, pero este tiempo no es constante porque la velocidad de rotación de la tierra varía un poco. Más tarde, en 1956, se definió el segundo como 1/31 556 925.9747 de la duración del año 1900. El desarrollo de los relojes atómicos hizo posible una definición más precisa. El segundo es la duración de 9 192 631 770 ciclos de una determinada radiación emitida por átomos del elemento cesio conocido como cesio-133.

▶ La radiación electromagnética se estudia en la Sección 9.1.

Temperatura

Para establecer una escala de temperatura se establecen arbitrariamente ciertos puntos fijos e incrementos de temperatura denominados grados. Dos puntos fijos habituales son la temperatura a la que funde el hielo y la temperatura a la que el agua hierve, ambos a la presión atmosférica estándar.*

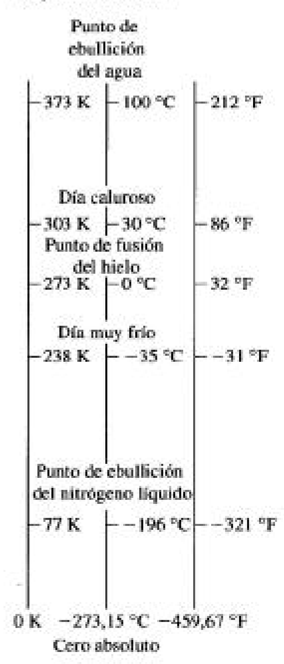
En la escala de temperaturas *Fahrenheit* el punto de fusión del hielo es 32 °F, el punto de ebullición del agua es 212 °F, y el intervalo entre ambos se divide en 180 partes iguales llamadas grados Fahrenheit. En la escala *Celsius* (o centígrada) el punto de fusión del hielo es 0 °C, el punto de ebullición del agua es 100 °C, y el intervalo entre ambos se divide en 100 partes iguales llamadas grados Celsius o centígrados. La Figura 1.7 compara las escalas de temperatura Fahrenheit y Celsius.



▲ **FIGURA 1.7 Comparación de las escalas de temperatura**
(a) El punto de fusión del hielo. **(b)** El punto de ebullición del agua.

* La presión atmosférica estándar se define en la Sección 6.1. El efecto de la presión sobre los puntos de fusión y ebullición se describe en el Capítulo 13.

▶ En el capítulo 6 se vuelve a introducir y a utilizar la temperatura Kelvin.





▶ Las respuestas a los Ejemplos Prácticos se dan en el Apéndice F.

La escala de temperaturas SI se denomina escala Kelvin y asigna el valor cero a la temperatura más baja posible. Este cero, 0 K, tiene lugar a −273,15 °C. La escala Kelvin es una escala de temperaturas absoluta; no hay temperaturas Kelvin negativas. El intervalo unidad en la escala Kelvin, llamado un *kelvin*, es igual que un grado centígrado (pero no se utiliza el símbolo de grado para las temperaturas Kelvin).

En el laboratorio se suelen medir temperaturas Celsius. Frecuentemente, como por ejemplo para describir el comportamiento de los gases, estas temperaturas deben convertirse a temperaturas en la escala Kelvin. Otras veces, especialmente en cálculos de ingeniería, deben convertirse temperaturas de la escala Celsius a la Fahrenheit y viceversa. Las ecuaciones algebraicas que se dan a continuación permiten llevar a cabo con facilidad las conversiones de temperatura.

Kelvin a partir de Celsius $$T(\text{K}) = t(^\circ\text{C}) + 273{,}15$$

Celsius a partir de Fahrenheit $$t(^\circ\text{C}) = \frac{5}{9}\,[t(^\circ\text{F}) - 32]$$

El factor 5/9 aparece porque la escala Celsius utiliza 100 grados entre los dos puntos de referencia, mientras que la escala Fahrenheit utiliza 180 grados: 100/180 = 5/9. El diagrama del margen ilustra la relación entre las tres escalas de temperatura.

EJEMPLO 1.1

Conversión de temperatura Fahrenheit y Celsius. Una receta de cocina recomienda una temperatura de 350 °F para asar un trozo de carne. ¿Cuál es esta temperatura en la escala Celsius?

Solución

Se da una temperatura Fahrenheit y se pide una temperatura Celsius. Necesitamos la ecuación algebraica que expresa $t(^\circ\text{C})$ en función de $t(^\circ\text{F})$.

$$t(^\circ\text{C}) = \frac{5}{9}\,[t(^\circ\text{F}) - 32] = \frac{5}{9}\,[350 - 32] = 177\ ^\circ\text{C}$$

Si un problema requiere convertir temperaturas Celsius a Fahrenheit se necesita utilizar la ecuación en su forma alternativa,

$$t(^\circ\text{F}) = \frac{9}{5}\,t(^\circ\text{C}) + 32$$

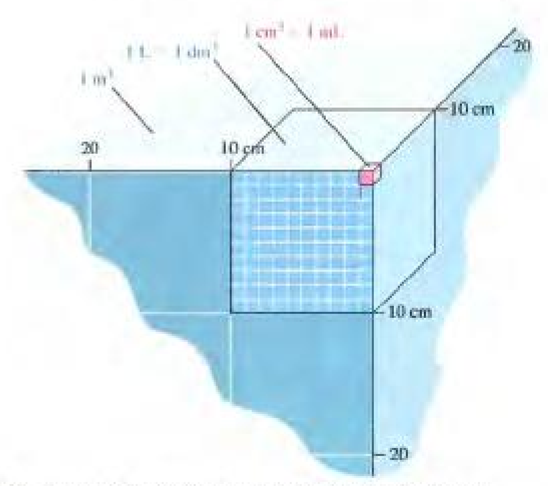
Ejemplo práctico A: La predicción de temperatura máxima en Nueva Delhi (India) para un determinado día es 41 °C. Esta temperatura, ¿es más alta o más baja que la máxima de 103 °F anunciada en Phoenix (Arizona) para ese mismo día?

Ejemplo práctico B: El motor de un automóvil lleva un anticongelante válido hasta −22°C. ¿Protegerá este anticongelante el motor a temperaturas del orden de −15 °F?

Unidades derivadas

Las siete unidades que aparecen en la Tabla 1.1 son las unidades SI de las magnitudes fundamentales: longitud, masa, tiempo, etc. Muchas propiedades se expresan mediante combinaciones de estas magnitudes básicas o fundamentales. Las unidades de estas propiedades se denominan *unidades derivadas*. Por ejemplo, la velocidad es una distancia dividida por el tiempo necesario para recorrer esa distancia. La unidad de velocidad es la de longitud dividida por tiempo, como m/s o m s^{-1}.

Una medida importante que los químicos expresan mediante unidades derivadas es el *volumen*. El volumen tiene unidades de $(\text{longitud})^3$ y la unidad estándar SI de volumen es el *metro cúbico* (m^3). Las unidades de volumen más frecuentes son el *centímetro cúbico* (cm^3) y el *litro* (L). Un litro se define como un volumen de 1000 cm^3, esto significa que



▲ FIGURA 1.8 **Comparación de algunas unidades métricas de volumen**
El volumen mayor es el patrón SI de volumen, 1 metro cúbico (m^3) y se muestra sólo en parte. El cubo azul con arista de 10 cm (1 dm) tiene un volumen de 1000 cm^3 (1 dm^3) y se denomina 1 litro (1 L). El cubo rojo más pequeño de 1 cm de arista tiene un volumen de 1 cm^3 = 1mL.

un *mililitro* (1 mL) es igual a 1 cm^3. El litro es también igual a un *decímetro cúbico* (1 dm^3). La Figura 1.8 muestra varias unidades de volumen.

Otras Unidades

Aunque en los Estados Unidos se acostumbra cada vez más a expresar distancias en kilómetros y volúmenes en litros, la mayor parte de las unidades empleadas en la vida diaria todavía no son unidades SI. Las masas se dan en libras, las dimensiones de las habitaciones en pies, etc. En este texto, no se utilizarán habitualmente las unidades que



¿Está preguntándose...?

¿Por qué es tan importante escribir las unidades al lado de un número?

En 1993, la agencia espacial americana NASA empezó un programa de investigación sobre Marte que incluía una serie de misiones de exploración. En 1995 se planearon dos misiones que fueron llevadas a cabo a finales de 1998 y comienzos de 1999. Las naves se llamaban Mars Climate Orbiter (MCO) y Mars Polar Lander (MPL) y fueron lanzadas el 11 de diciembre de 1998 y el 3 de diciembre de 1999, respectivamente.

Nueve meses y medio después del lanzamiento, la nave MCO debía encender su motor principal para alcanzar una órbita elíptica alrededor de Marte. El motor arrancó el 23 de septiembre de 1999, pero la misión fracasó cuando la nave entró en la atmósfera marciana según una órbita inferior a la esperada. La órbita era demasiado baja porque el ordenador del planeta Tierra utilizaba las unidades de ingeniería británicas, mientras que el ordenador de la nave utilizaba unidades SI.

Este error de las unidades hizo que la MCO quedase a 56 km sobre la superficie marciana en vez de los deseados 250 km. A 250 km, la MCO habría entrado en la órbita elíptica deseada y no se habrían perdido 168 millones de dólares que fue el coste de la misión.



▲ **FIGURA 1.9 Comparación de algunas unidades SI con otras de uso habitual**
La cinta verde tiene 1 cm de ancho y está atada a un listón de 1 m de largo. La cinta amarilla tiene 1 pulgada (in.) de ancho y está atada a un listón de 1 yarda (yd) de largo. El listón de un metro es aproximadamente un 10 por ciento más largo que el listón de una yarda. Una pulgada es *exactamente* igual a 2,54 cm. Los dos vasos de precipitado idénticos tienen 1 kg de caramelos el de la izquierda y 1 libra (lb) de caramelos el de la derecha. 1 libra = 0,4536 kg = 453,6 g. Los dos matraces aforados idénticos contienen 1 L cuando se llenan hasta el enrase. El de la izquierda y el recipiente de cartón detrás de él contienen un cuarto (qt) de galón (gal) de leche. El matraz de la derecha y la botella de detrás contienen ambos 1 L de naranjada. 1 qt = 0,9464 L.

no son SI, pero las introduciremos a veces en los ejemplos y en los ejercicios al final de cada capítulo. Cuando esto suceda, se darán las relaciones necesarias entre estas unidades y las unidades SI, o bien éstas pueden encontrarse en la contraportada posterior. La Figura 1.9 puede ayudarle a establecer un marco de referencia entre algunas unidades SI y otras que no lo son.

1.6 La densidad, la composición porcentual y su utilización en la resolución de problemas

A lo largo del texto irán apareciendo conceptos nuevos sobre la estructura y comportamiento de la materia. Una manera de afianzar nuestra comprensión de algunos de estos conceptos es resolver problemas que relacionen las ideas que ya sabemos con aquellas que estamos intentando comprender. En esta sección introduciremos dos magnitudes que se necesitan frecuentemente para resolver problemas: la densidad y la composición porcentual.

Densidad

Ahí va un antiguo acertijo:"¿que pesa más una tonelada de ladrillos o una tonelada de plumas?" Si responde que lo mismo, demuestra comprender bien el significado de masa: una medida de la cantidad de materia. Los que respondan que los ladrillos pesan más que las plumas confunden los conceptos de masa y densidad. La materia está más concentrada en

un ladrillo que en una pluma; es decir, la materia del ladrillo está confinada en un volumen menor. Los ladrillos son más densos que las plumas. La **densidad** es la razón de masa y volumen.

$$\text{densidad } (d) = \frac{\text{masa } (m)}{\text{volumen } (V)} \tag{1.2}$$

La masa y el volumen son magnitudes extensivas. Una **magnitud extensiva** depende de la cantidad de materia observada. Sin embargo, si se divide la masa de una sustancia por su volumen, se obtiene la densidad, una magnitud intensiva. Una **magnitud intensiva** es *independiente* de la cantidad de materia observada. Por tanto, la densidad del agua pura a 25 °C tiene un valor determinado, sea la de una muestra contenida en un matraz pequeño o la que llena una piscina. Las propiedades intensivas son especialmente importantes en los estudios de química porque suelen utilizarse para identificar sustancias.

Las unidades básicas SI de masa y volumen son kilogramos y metros cúbicos, respectivamente, pero los químicos generalmente expresan la masa en gramos y el volumen en centímetros cúbicos o mililitros. La unidad de densidad más frecuente es entonces gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), o la unidad idéntica a ésta de gramos por mililitro (g/mL).

La masa de 1,000 L de agua a 4 °C es 1,000 kg. La densidad del agua a 4 °C es 1000 g/1000 mL = 1,000 g/ mL. A 20 °C, la densidad del agua es 0,9982 g/mL. *La densidad es una función de la temperatura* porque el volumen cambia con la temperatura mientras que la masa permanece constante. Uno de los motivos por los que preocupa el calentamiento de la Tierra es porque si la temperatura media del agua del mar aumenta, el agua será menos densa. El volumen del agua del mar debe aumentar y el nivel del mar se elevará, sin considerar que el hielo empiece a fundirse en los casquetes polares.

La densidad de una sustancia depende, además de la temperatura, del estado de la materia. En general, los sólidos son más densos que los líquidos y ambos son más densos que los gases. Sin embargo, existen coincidencias importantes. A continuación se dan los intervalos de los valores numéricos generalmente observados para las densidades. Estos datos pueden ser útiles para resolver problemas.

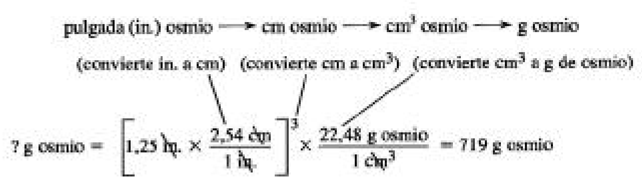
- Densidades de sólidos: desde 0,2 g/cm^3 hasta 20 g/cm^3.
- Densidades de líquidos: desde 0,5 g/mL hasta 3-4 g/mL.
- Densidades de gases: la mayoría del orden de unos pocos gramos por *litro*.

En general, las densidades de los líquidos se conocen con más precisión que las de los sólidos, ya que éstos pueden tener defectos en sus estructuras microscópicas. Las densidades de los elementos y los compuestos también se conocen con más precisión que las de los materiales con composición variable, como la madera o el caucho.

Una consecuencia importante de las diferentes densidades de sólidos y líquidos es que los líquidos y sólidos de densidad baja flotan en un líquido de densidad alta (siempre que los líquidos y sólidos no se disuelvan unos en otros).

La densidad en las secuencias de conversión

Si medimos la masa de un objeto y su volumen, una simple división nos da su densidad. Una vez que conocemos la densidad de un objeto, podemos utilizarla como factor de conversión para obtener la masa o el volumen del objeto. Por ejemplo, un cubo de osmio de 1,000 cm de arista pesa 22,48 g. La densidad del osmio (el más denso de los elementos) es 22,48 g/cm^3. ¿Cual será la masa de otro cubo de osmio que tiene 1,25 pulgadas de arista (1 pulgada = 2,54 cm)? Para resolver este problema podemos empezar con la relación entre el volumen de un cubo y la longitud de su arista, $V = l^3$. A continuación se puede establecer una *secuencia de conversión:*



RECUERDE ▶ que en una secuencia de conversión deben cancelarse todas las unidades excepto la unidad deseada en el resultado final (*véase* el Apéndice A.5 sobre *Utilización de factores de conversión*).

La densidad del mercurio, el único metal que es líquido, es 13,5 g/mL a 25 °C. Suponga que deseamos saber el volumen en mL de 1,000 kg de mercurio a 25 °C. Debemos proceder de la siguiente manera: (a) asimilación de la información disponible, 1,000 kg de mercurio y $d = 13{,}5$ g/mL (a 25 °C); (b) identificación exacta de lo que intentamos determinar, un volumen en mililitros (que designaremos como mL de mercurio); y (c) búsqueda de los factores de conversión necesarios. Para encontrar estos factores nos servirá de ayuda establecer la *secuencia de conversión:*

$$\text{kg de mercurio} \longrightarrow \text{g de mercurio} \longrightarrow \text{mL de mercurio}$$

Necesitamos el factor 1000 g/kg para pasar de kilogramos a gramos. La densidad proporciona el factor para pasar de masa a volumen. Pero en este ejemplo es necesario utilizar la densidad de forma *inversa*, es decir,

$$?\ \text{ml de mercurio} = 1{,}000\ \text{kg} \times \frac{1000\ \text{g}}{1\ \text{kg}} \times \frac{1\ \text{mL mercurio}}{13{,}5\ \text{g}} = 74{,}1\ \text{mL de mercurio}$$

Los Ejemplos 1.2 y 1.3 también ponen de manifiesto que los cálculos numéricos en los que interviene la densidad son generalmente de dos tipos: obtención de la densidad a partir de medidas de masa y volumen, o bien el uso de la densidad como factor de conversión para relacionar la masa y el volumen.

EJEMPLO 1.2

Cálculo de la densidad de un objeto a partir de su masa y volumen. El bloque de madera que se representa en la Figura 1.10 tiene una masa de 2,52 kg. ¿Cuál es la densidad de la madera en gramos por centímetro cúbico?



▲ FIGURA 1.10
Medida del volumen de un objeto de forma regular. Ilustración del Ejemplo 1.2
El volumen del sólido rectangular es el producto de su longitud por su anchura y por su altura:
$V = l \times a \times h$.

Solución

Para determinar la densidad necesitamos conocer una masa y su correspondiente volumen. Se conoce la masa, que podemos convertir fácilmente de kilogramos a gramos, y para calcular el volumen del bloque rectangular podemos utilizar la fórmula geométrica de la Figura 1.10. Sin embargo, primero debemos pasar la longitud de metros a centímetros.

$$l = 1{,}08\ \text{m} \times \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 108\ \text{cm}$$

Ahora podemos calcular el volumen en centímetros cúbicos.

$$V = 108\ \text{cm} \times 5{,}1\ \text{cm} \times 6{,}2\ \text{cm} = 3400\ \text{cm}^3$$

La masa del bloque expresada en gramos es

$$m = 2{,}52\ \text{kg} \times \frac{1000\text{g}}{1\ \text{kg}} = 2520\ \text{g}$$

La densidad de la madera es

$$d = \frac{m}{V} = \frac{2520\ \text{g}}{3400\ \text{cm}^3} = 0{,}74\ \text{g/cm}^3$$

Comprobación. Observe que si hubiesemos tomado, por error, una masa de 2,52 g, el resultado sería $d = 7{,}4 \times 10^{-4}$ g/cm³. Si hubiesemos tomado una longitud de 1,08 cm, el resultado sería $d = 74$ g/cm³. Ambos valores caen fuera del intervalo de densidades de un sólido.


Actividad sobre la densidad

Ejemplo Práctico A: Para determinar la densidad del tricloroetileno, un líquido utilizado para desengrasar componentes electrónicos, primero se pesa un matraz vacío (108,6 g). Después se llena con 125 mL de tricloroetileno hasta alcanzar una masa total de 291,4 g. ¿Cuál es la densidad del tricloroetileno en gramos por mililitro?

Ejemplo Práctico B: Una probeta se llena con 38,8 mL de agua. Se introduce una piedra de 28,4 g de masa en dicha probeta y el nuevo volumen medido es 44,1 mL. ¿Cuál es la densidad de la piedra?

EJEMPLO 1.3

Cálculo de la masa de un líquido a partir del volumen y la densidad. ¿Cuál es la masa de una muestra de 275 mL de etanol (alcohol etílico) a 20 °C? La densidad del etanol a 20 °C es 0,789 g/mL.

Solución

El producto del volumen del líquido y la densidad como un factor de conversión nos da el resultado.

$$? \text{ g etanol} = 275 \text{ mL etanol} \times \frac{0{,}789 \text{ g etanol}}{1 \text{ mL etanol}} = 217 \text{ g etanol}$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuál es la masa de 125 mL de una disolución del azúcar (sacarosa en agua), que tiene una densidad de 1,081 g/mL a 20 °C?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuál es el volumen, en litros, ocupado por 50,0 kg de etanol a 20 °C? La densidad del etanol a 20°C es 0,789 g/mL.

El porcentaje como un factor de conversión

En la Sección 1.3 se describieron la composición, como una característica para identificar una cierta cantidad de materia, y el porcentaje, como una forma habitual de expresar la composición. La palabra latina *centum* significa 100. El **porcentaje** (*percentum*) es el número de partes de un componente en 100 partes del total. Decir que una muestra de agua de mar contiene 3,5 por ciento en masa de cloruro de sodio, significa que por cada 100 g de agua de mar hay presentes 3,5 g de cloruro de sodio. Establecemos las relaciones en gramos ya que hablamos de porcentaje *en masa*. Podemos expresar este porcentaje escribiendo las siguientes proporciones

$$\frac{3{,}5 \text{ g cloruro de sodio}}{100 \text{ g agua de mar}} \quad \text{y} \quad \frac{100 \text{ g agua de mar}}{3{,}5 \text{ g cloruro de sodio}} \tag{1.3}$$

En el Ejemplo 1.4, utilizaremos este tipo de razón como un factor de conversión.

EJEMPLO 1.4

Utilización del porcentaje como un factor de conversión. Se desea obtener una muestra de 75 g de cloruro de sodio (sal de mesa) por evaporación hasta sequedad de una cierta cantidad de agua de mar que contiene 3,5 por ciento en masa de cloruro de sodio. ¿Cuántos *litros* de agua de mar deben utilizarse? Suponga que la densidad del agua de mar es 1,03 g/mL.

Solución

Para convertir "gramos de cloruro de sodio" en "gramos de agua de mar", necesitamos el factor de conversión con gramos de agua de mar en el numerador y gramos de cloruro de sodio en el denominador. Además, necesitamos hacer las conversiones, g agua de mar ⟶ mL agua de mar ⟶ L agua de mar.

$$? \text{ L agua de mar} = 75 \text{ g cloruro de sodio} \times \frac{100 \text{ g agua de mar}}{3{,}5 \text{ g cloruro de sodio}} \times \frac{1 \text{ mL agua de mar}}{1{,}03 \text{ g agua de mar}} \times \frac{1 \text{ L agua de mar}}{1000 \text{ mL agua de mar}}$$

$$= 2{,}1 \text{ L agua de mar}$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos kilogramos de etanol hay en 25 L de una disolución de "gasohol" que contiene 90 por ciento de gasolina y 10 por ciento de etanol en masa? La densidad del "gasohol" es 0,71 g/ mL.

Ejemplo Práctico B: El alcohol de romero es una disolución al 70 por ciento en masa de alcohol isopropílico en agua. Si una muestra de este alcohol contiene 15,0 mg de alcohol isopropílico, ¿cuál es la densidad de la disolución?



¿Está preguntándose...?

¿Cuándo hay que multiplicar y cuándo dividir al hacer un problema con porcentajes?

Una forma habitual de utilizar un porcentaje es convertirlo en forma decimal (3,5 por ciento se convierte en 0,035) y entonces multiplicar o dividir por este decimal. A veces los estudiantes no saben decidir lo que tienen que hacer. Esta dificultad se resuelve si el porcentaje se expresa como un factor de conversión y se usa de forma que se produzca la cancelación de unidades para las magnitudes físicas. Recuerde también que

- La cantidad de un *componente* debe ser siempre *menor* que la cantidad de la mezcla total. (*Multiplicar por el porcentaje*).
- La cantidad de una *mezcla* debe ser siempre *mayor* que la cantidad de cualquiera de sus componentes. (*Dividir por el porcentaje*).

Si en el Ejemplo 1.4 no hubiéramos sido cuidadosos en la cancelación de las unidades y hubiéramos multiplicado por el porcentaje (3,5/100) en lugar de dividir (100/3,5), habríamos obtenido un valor numérico de $2{,}5 \times 10^{-3}$. Esta sería una muestra de 2,5 mL de agua de mar, que pesaría aproximadamente 2,5 g. Es evidente, que una muestra de agua de mar que *contiene* 75 g de cloruro de sodio debe tener una masa *mayor de* 75 g.

RECUERDE
que una respuesta numérica que vaya en contra del sentido común probablemente es incorrecta. ▶

1.7 La incertidumbre en las medidas científicas

Todas las medidas están sometidas a error. Los instrumentos de medida están construidos de modo que se producen errores inherentes, llamados **errores sistemáticos**. Por ejemplo, una balanza de cocina podría dar lecturas consistentes pero que son 25 g demasiado altas, o un termómetro dar lecturas 2° demasiado bajas. Las limitaciones en la habilidad del experimentador o en la capacidad para leer un instrumento científico también conducen a errores y dan resultados que pueden ser demasiado altos o demasiado bajos. Estos errores se llaman **errores accidentales.**

La **precisión** se refiere al grado de reproducibilidad de la magnitud medida; esto es, la proximidad de los resultados cuando la misma magnitud se mide varias veces. La precisión de una serie de medidas es *alta,* o buena, si cada una de las medidas se desvía sólamente una pequeña cantidad del valor medio. A la inversa, si hay una desviación grande entre las medidas, la precisión es *poca,* o baja. La **exactitud** se refiere a la proximidad de una medida a un valor aceptable, o valor "real". Las medidas de precisión alta no siempre son exactas, ya que podría existir un error sistemático grande. No obstante, es probable que las medidas de precisión alta sean más exactas que las de precisión baja.



▲ **Material de vidrio de diferente precisión.**
Los vasos y frascos proporcionan *poca* precisión en la medida de volúmenes de líquidos. Las probetas son instrumentos de medida mucho más precisos. En primer plano de la foto hay dos pipetas. Las pipetas proporcionan uno de los métodos más precisos para la medida de volúmenes de líquidos. Justo detrás de las pipetas hay otro instrumento de medida muy preciso, la bureta.

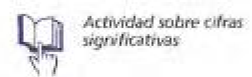
Para ilustrar algunas de estas ideas, considere la masa de un objeto medida en dos balanzas diferentes. Una de ellas es una balanza relativamente sencilla, denominada granatario, y la otra es una balanza analítica de precisión.

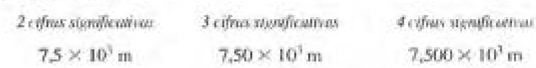
	Granatario	Balanza analítica
Tres medidas	10,4, 10,2, 10,3 g	10,3107, 10,3108, 10,3106 g
Valor medio	10,3 g	10,3107 g
Reproducibilidad	±0,1 g	±0,0001 g
Precisión	baja o poca	alta o buena

1.8 Cifras significativas

Para las medidas en el granatario anterior, esto es, 10,4, 10,2 y 10,3 g, el resultado que se daría es la media de los tres: 10,3 g. La forma en que un científico interpretaría nuestro resultado es que los dos primeros dígitos, 10, se conocen con certeza, y el último dígito, 3, puede cambiar en una o dos unidades debido a que fue estimado. Es decir, la masa se conoce sólo hasta la aproximación de 0,1 g, hecho que podríamos expresar escribiendo 10,3 ± 0,1 g. Para un científico, la medida 10,3 g significa que tiene *tres* **cifras significativas**. Si expresamos esta masa en kilogramos en lugar de gramos, 10,3 g = 0,0103 kg, la medida viene también expresada por *tres* cifras significativas, incluso aunque se muestren más de tres dígitos. Para las medidas en la balanza analítica, se daría el valor 10,3107 g, un valor con *seis* cifras significativas. El número de cifras significativas en una medida es una indicación de la capacidad del dispositivo de medida y de la precisión de las medidas.

Con frecuencia necesitamos determinar el número de cifras significativas en una determinada magnitud. Las reglas se indican en la Figura 1.11. Incluso con las ideas señaladas en esta figura, todavía no sabemos cuántas cifras significativas asignar a la medida 7500 m. ¿Queremos decir 7500 m con una precisión de un metro?, ¿de 10 m?, ¿de 100 m? Si todos los ceros son significativos, es decir, si el valor tiene *cuatro* cifras significativas, podemos escribir 7500, m. Es decir, escribiendo una coma decimal, que por otra parte no es necesaria, se indica que todos los ceros anteriores a la coma decimal son significativos. Esta técnica no ayuda si solamente uno de los ceros o ningún cero es significativo. La mejor solución entonces es utilizar la notación exponencial. (Revise el Apéndice A si es necesario). El coeficiente establece el número de cifras significativas y la potencia de diez localiza el punto decimal.





a) No significativo: cero "sin valor representativo"
b) No significativo: ceros utilizados únicamente para localizar la coma decimal
c) Significativo: todos los ceros entre números distintos de cero

0 0 0 4 0 0 4 5 0 0

d) Significativo: todos los enteros distintos de cero
e) Significativo: los ceros al final de un número y a la derecha de la coma decimal

▶ **FIGURA 1.11**
Determinación del número de cifras significativas en una magnitud
La magnitud mostrada aquí, 0,004004500 tiene *siete* cifras significativas. Todos los dígitos distintos de cero, así como los ceros señalados, son significativos.

▶ Una regla más exacta sobre la multiplicación/división es que el resultado debe tener aproximadamente el mismo porcentaje de error que la magnitud conocida con menor precisión. Normalmente la regla de las cifras significativas está de acuerdo con este requisito, aunque puede fallar en algunas ocasiones (*véase* el Ejercicio 73).

Cifras significativas en los cálculos numéricos

Un requisito importante en los cálculos es que la precisión no puede aumentar ni disminuir en los cálculos en que intervienen las magnitudes medidas. Hay varios métodos exactos para determinar cómo expresar con precisión el resultado de un cálculo, pero normalmente es suficiente con observar algunas reglas sencillas respecto a las cifras significativas.

El resultado de una multiplicación o una división puede tener como máximo tantas cifras significativas como la magnitud que se conoce con *menor* precisión en el cálculo.

En la siguiente multiplicación en cadena para determinar el volumen de un bloque rectangular de madera, debemos redondear el resultado a *tres* cifras significativas. La Figura 1.12 puede ayudar a comprender esto.

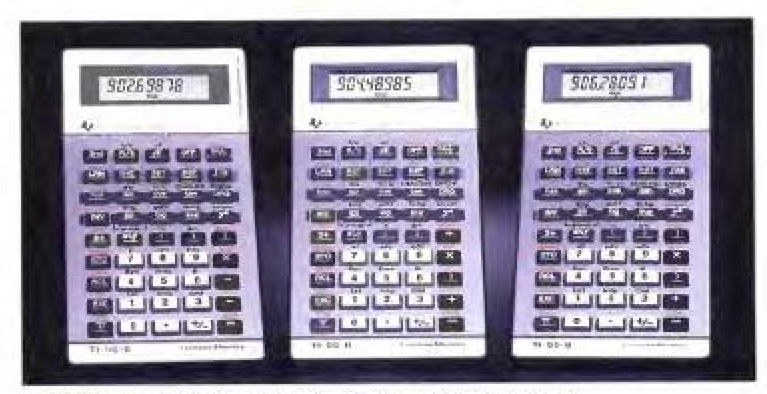
$$\underset{\text{(4 cif. sig.)}}{14{,}79\ \text{cm}} \times \underset{\text{(4 cif. sig.)}}{12{,}11\ \text{cm}} \times \underset{\text{(3 cif. sig.)}}{5{,}05\ \text{cm}} = \underset{\text{(3 cif. sig.)}}{904\ \text{cm}^3}$$

Al sumar y restar números la regla que se aplica es

El resultado de la suma o la resta debe expresarse con el mismo número de cifras decimales que la magnitud con menos cifras decimales.

Considere la siguiente suma de masas

$$\begin{array}{r} 15{,}02\ \ \text{g} \\ 9986{,}0\ \ \ \text{g} \\ 3{,}518\ \text{g} \\ \hline 10.004{,}538\ \text{g} \end{array}$$



▲ **FIGURA 1.12 Regla de las cifras significativas en la multiplicación**
Al obtener el producto 14,79 cm × 12,11 cm × 5,05 cm, la cantidad conocida con menos precisión es 5,05 cm. Las calculadoras muestran los productos de 14,79 y 12,11 por 5,04, 5,05 y 5,06, respectivamente. En los tres resultados solamente los dos primeros dígitos, "90..." son idénticos. Las diferencias empiezan en el tercer dígito. No tenemos certeza a partir del tercer dígito. Expresamos el volumen como 904 cm^3. Normalmente, en lugar de hacer un análisis detallado de este tipo, podemos utilizar una idea más sencilla: *El resultado de una multiplicación sólo puede tener tantas cifras significativas como las que tenga la cantidad menos precisa.*

La suma tiene la misma incertidumbre, ±0,1 g, que el sumando que tenga el *menor* número de cifras decimales, 9986,0. Observe que el resultado *no* está condicionado por las cifras significativas. De hecho la suma tiene más cifras significativas (6) que cualquiera de los sumandos.

Hay dos situaciones en las que una de las magnitudes que aparece en el cálculo puede ser *exacta*, esto es, que no está afectada por errores en la medida. Esto puede ocurrir

- Por definición (por ejemplo 3ft = 1 yd, o 1 in = 2,54 cm)

o como resultado de

- Contar (las *seis* caras en un cubo, o los *dos* átomos de hidrógeno en una molécula de agua).

▶ Más adelante necesitaremos aplicar las ideas sobre cifras significativas a los logaritmos. Esta materia se trata en el Apéndice A.

Puede considerarse que los números *exactos* tienen un número ilimitado de cifras significativas.

Redondeo de los resultados numéricos

Para expresar 15,453 y 14.775 con tres cifras significativas, escribiríamos: 15,5 y $1,48 \times 10^4$ respectivamente. Cuando necesitemos eliminar un dígito, es decir, redondear un número, la regla más simple a seguir es aumentar el último dígito en una unidad si el dígito eliminado es 5, 6, 7, 8, ó 9 y dejar el último dígito sin cambiar si el dígito eliminado es 0, 1, 2, 3, ó 4. Para expresar 15,55 con tres cifras significativas se redondea a 15,6; mientras que 15,54 se redondea a 15,5.

▶ Como práctica adicional para trabajar con cifras significativas, revise los cálculos de la Sección 1.6. Observará que confirman las reglas de las cifras significativas presentadas aquí.

EJEMPLO 1.5

Aplicación de las reglas sobre cifras significativas: multiplicación/división. Exprese el resultado del siguiente cálculo con el número correcto de cifras significativas.

$$\frac{0{,}225 \times 0{,}0035}{2{,}16 \times 10^{-2}} = ?$$

Solución

Observando las tres cantidades, vemos que la menos precisa es 0,0035, con *dos* cifras significativas. Nuestro resultado también debe contener únicamente *dos* cifras significativas. El dar dos de las cantidades en forma decimal y una en forma exponencial no tiene la menor importancia. Simplemente introduzca los números, tal como se escriben, en una calculadora electrónica, y lea la respuesta: 0,0364583. Exprese el resultado con *dos* cifras significativas: 0,036. Otra alternativa es escribir la respuesta en forma exponencial: $3{,}6 \times 10^{-2}$.

Ejemplo Práctico A: Realice el siguiente cálculo y exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

$$\frac{62{,}356}{0{,}000456 \times 6{,}422 \times 10^{3}} = ?$$

Ejemplo Práctico B: Realice el siguiente cálculo y exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

$$\frac{8{,}21 \times 10^{4} \times 1{,}3 \times 10^{-3}}{0{,}00236 \times 4{,}071 \times 10^{-2}} = ?$$

Atención a... El método científico en acción: poliagua



▲ El comportamiento del punto de fusión de mezclas agua-poliagua. Dos mezclas agua-poliagua a −10 °C. La muestra de la izquierda acaba de empezar a fundir. Cuando la temperatura llega a −6 °C, ambas muestras estarán completamente fundidas. Por el contrario, el agua pura no funde hasta que la temperatura alcanza 0 °C.

Hace aproximadamente 30 años los científicos debatían acaloradamente el descubrimiento de una nueva forma de agua llamada "poliagua". Los experimentos iniciales fueron realizados en Rusia por científicos considerados como experimentalistas cuidadosos. Estos científicos publicaron que en una muestra de agua confinada en un capilar de cuarzo (un tubo de diámetro muy pequeño de un vidrio especial con muy alto grado de pureza), parte del agua líquida condensaba en otra zona del tubo. El agua recondensada tenía algunas propiedades peculiares como un punto de ebullición alto (más de 150 °C), un punto de congelación bajo (por debajo de −30 °C) y una densidad mayor que la del agua ordinaria.

Al principio, este descubrimiento fue ignorado por otros científicos, probablemente porque fue publicado en revistas especializadas, en lengua rusa. Los demás científicos comenzaron a tenerlo en cuenta cuando los científicos rusos presentaron una interpretación de sus resultados en una reunión internacional. Los experimentos rusos se repitieron en muchos laboratorios y así se alcanzó el primer criterio de validez de un resultado científico: Debe ser reproducible. Por entonces no

EJEMPLO 1.6

Aplicación de las reglas sobre cifras significativas: adición/sustracción. Exprese el resultado del siguiente cálculo con el número correcto de cifras significativas.

$$(2{,}06 \times 10^2) + (1{,}32 \times 10^4) - (1{,}26 \times 10^3) = ?$$

Solución

Si el cálculo se realiza con una calculadora electrónica, se pueden introducir las cantidades tal como están escritas y expresar la respuesta obtenida con el número correcto de cifras significativas. Podemos ver que este número correcto es *tres* escribiendo los tres sumandos con la misma potencia de diez.

$$\begin{aligned}(2{,}06 \times 10^2) + (1{,}32 \times 10^4) - (1{,}26 \times 10^3) &= ?\\ &= (0{,}0206 \times 10^4) + (1{,}32 \times 10^4) - (0{,}126 \times 10^4)\\ &= (0{,}0206 + 1{,}32 - 0{,}126) \times 10^4\\ &= 1{,}2146 \times 10^4\\ &= 1{,}21 \times 10^4\end{aligned}$$

Comprobación: La respuesta no puede tener más cifras decimales que el término que posea el menor número de tales dígitos $(1{,}32 \times 10^4)$.

había discusión sobre los hechos, pero su interpretación desencadenó un gran debate.

Las propiedades del agua recondensada podían explicarse de dos formas, y ambas explicaciones eran consistentes con las observaciones. Una hipótesis era que el agua contendría impurezas que se habían disuelto durante la preparación de la muestra de agua. La otra era que las moléculas de agua sencillas (cada molécula consta de dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno) se encontrarían formando agregados moleculares (clusters). Estas "super" moléculas se conocen como *polímeros*.

En un experimento crítico, algunos investigadores americanos sometieron al agua recondensada a un exámen muy cuidadoso por un método conocido como espectroscopia. El método está diseñado para dilucidar la estructura de una sustancia a nivel molecular. Los datos espectroscópicos sugirieron que el agua recondensada era una sustancia pura, y no una disolución. Además los datos sugerían una estructura polimérica para el agua. De aquí se acuñó el nombre de "poliagua". La publicación de estos resultados en 1969 creó un revuelo entre los científicos y en la prensa.

Los que creyeron firmemente en la estructura de poliagua emplearon el razonamiento del personaje de novela Sherlock Holmes, apasionado seguidor del método científico: "Cuando se ha eliminado lo imposible, lo que permanece, aunque sea improbable, debe ser verdad". El problema fue que lo imposible no había sido eliminado. Al cabo de un año aproximadamente, nuevas publicaciones apuntaban a las impurezas disueltas en la "poliagua". Casi al mismo tiempo, nuevos datos espectroscópicos indicaron que los resultados atribuidos a la estructura de "poliagua" no podían ser debidos a ninguna forma de agua sino a impurezas en el agua. Finalmente, en 1973, los científicos rusos que habían hecho las observaciones originales informaron que no podían producir "poliagua" en capilares donde habían sido eliminadas todas las impurezas. Y así terminó este breve pero fascinante capítulo de la historia de la ciencia.

La historia de la estructura de "poliagua" parece poner de manifiesto un fallo de la ciencia, pero realmente representa un gran éxito del método científico. Una idea nueva fue examinada exhaustivamente por muchos científicos y mediante técnicas variadas. Se formularon las hipótesis, se realizaron los experimentos, y los resultados experimentales se discutieron abiertamente. Después de todo esto la comunidad científica alcanzó un consenso: la "poliagua" es una forma impura de agua. También se puso de manifiesto un aspecto crucial del método científico: la naturaleza autocorrectora de la ciencia. La ciencia, en ocasiones, puede salirse de su curso, pero finalmente siempre recobra su rumbo correcto.

Ejemplo Práctico A: Exprese el resultado del siguiente cálculo con el número adecuado de cifras significativas.

$$0{,}236 + 128{,}55 - 102{,}1 = ?$$

Ejemplo Práctico B: Realice el siguiente cálculo y exprese el resultado con el número adecuado de cifras significativas.

$$\frac{(1{,}302 \times 10^3) + 952{,}7}{(1{,}57 \times 10^2) - 12{,}22} = ?$$



¿Está preguntándose...?

¿En qué momento de un cálculo se redondean los resultados numéricos?

La ventaja de la utilización de las calculadoras electrónicas es que no tenemos que escribir los resultados intermedios. En ocasiones, sin embargo, cuando sigamos un camino paso a paso, en un ejemplo del texto, escribiremos los resultados intermedios. Podemos redondear estos resultados intermedios así como el resultado final. En general, sin embargo, deben almacenarse todos los resultados intermedios en la calculadora electrónica sin considerar las cifras significativas. El redondeo al número correcto de cifras significativas se hace en la respuesta final.

RECUERDE
que la adición/sustracción sigue una regla de cifras significativas y la multiplicación/división una regla diferente. ▶

Resumen

La materia puede clasificarse bien como sustancia pura, elemento o compuesto, o bien como mezcla, homogénea o heterogénea, que se encuentra en un estado determinado, sólido, líquido o gaseoso. La química estudia la estructura y las propiedades de la materia y sus transformaciones por medios físicos o químicos. Como otras ramas de la ciencia, la química utiliza el método científico, una serie de actividades que implican observaciones y experimentos y que culmina con la formulación de leyes naturales y teorías para explicar y predecir los fenómenos naturales.

El sistema de medida utilizado en ciencia se llama SI. Las cuatro magnitudes fundamentales o básicas en el SI son: longitud, masa, tiempo y temperatura. El resto de las magnitudes descritas en este capítulo tienen unidades derivadas, como el volumen, expresado en la unidad (longitud)^3. Cuando se mide una propiedad de la materia es necesario indicar su precisión. Esto se hace mediante la utilización adecuada de las cifras significativas. Además, los cálculos deben realizarse de modo que el resultado calculado no posea más precisión que la proporcionada por las magnitudes medidas.

El método empleado en este capítulo para resolver problemas, llamado el método del factor de conversión, se describe con detalle en el Apéndice A. Muchos de los factores de conversión introducidos se basan en las relaciones entre unidades SI o entre unidades SI y unidades de otros sistemas. También se han utilizado como factores de conversión, la densidad y la composición porcentual.

Ejemplo de recapitulación

El metanol (alcohol metílico o alcohol de madera) puede usarse como combustible para automóviles, ya sea en estado puro o mezclado con gasolina. Algunos parques de automóviles, como los autobuses municipales, se han modificado para quemar combustibles que contienen metanol. Estos combustibles también se utilizan en coches de carreras.

Un automóvil modificado para utilizar una mezcla de 85,0 por ciento de metanol y 15,0 por ciento de gasolina, recorre 25,5 mi/gal (millas por galón). Este combustible tiene una densidad de 0,775 g/mL. ¿Cuántos kilogramos de metanol consume el automóvil en un recorrido de 808 km?

1. *Convierta la longitud del recorrido, de kilómetros a millas.* Esto puede ser una conversión en una etapa única si se dispone del factor de conversión entre kilómetros y millas. Otra alternativa más larga, pero igualmente aceptable consiste en utilizar una serie de conversiones como km ⟶ m ⟶ cm ⟶ in. ⟶ ft ⟶ mi.

$$? \text{ mi} = 808 \text{ km} \times \frac{1000 \text{ m}}{1 \text{ km}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \times \frac{1 \text{ in.}}{2{,}54 \text{ cm}} \times \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in.}} \times \frac{1 \text{ mi}}{5280 \text{ ft}} = 502 \text{ mi}$$

2. *Determine el volumen de combustible consumido, expresado en galones.* El consumo de combustible puede expresarse mediante el factor de conversión, 1 gal/25,5 mi. Después multiplique este factor por la distancia obtenida en la etapa 1.

$$? \text{ gal} = 502 \text{ mi} \times \frac{1 \text{ gal}}{25{,}5 \text{ mi}} = 19{,}7 \text{ gal}$$

3. *Convierta el volumen de combustible en masa de combustible.* Convierta 19,7 gal en un volumen equivalente expresado en mililitros (por ejemplo gal ⟶ qt ⟶ L ⟶ mL). Después multiplique por la densidad del combustible.

$$? \text{ g combustible} = 19{,}7 \text{ gal} \times \frac{4 \text{ qt}}{1 \text{ gal}} \times \frac{0{,}9464 \text{ L}}{1 \text{ qt}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{0{,}775 \text{ g combustible}}{1 \text{ mL}} = 5{,}78 \times 10^4 \text{ g combustible}$$

4. *Determine la masa de metanol en el combustible.* Multiplique el resultado de la etapa 3 por la composición porcentual del combustible; es decir, por el factor de conversión 85,0 g metanol/100,0 g combustible.

$$? \text{ kg metanol} = 5{,}78 \times 10^4 \text{ g combustible} \times \frac{85{,}0 \text{ g metanol}}{100 \text{ g combustible}} \times \frac{1 \text{ kg metanol}}{1000 \text{ g metanol}} = 49{,}1 \text{ kg metanol}$$

Términos clave *(véase el glosario para las definiciones de estos términos)*

átomo (1.4)
cifras significativas (1.8)
composición (1.3)
compuesto (1.4)
densidad (1.6)
elemento (1.4)
error accidental (1.7)
error sistemático (1.7)
exactitud (1.7)
gas (1.4)
hipótesis (1.2)
ley natural (1.2)
líquido (1.4)
masa (1.5)
materia (1.3)
método científico (1.2)
mezcla heterogénea (1.4)
mezcla homogénea (disolución) (1.4)
molécula (1.4)
porcentaje (1.6)
precisión (1.7)
propiedad (1.3)
propiedad extensiva (1.6)
propiedad física (1.3)
propiedad intensiva (1.6)
propiedad química (1.3)
sólido (1.4)
sustancia (1.4)
teoría (1.2)
transformación física (1.3)
transformación química (reacción) (1.3)

Cuestiones de repaso *(véanse también los Apéndices A.1 y A.5)*

1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** m^3; **(b)** porcentaje en masa; **(c)** °C; **(d)** densidad; **(e)** elemento.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas: **(a)** unidades básicas SI; **(b)** cifras significativas; **(c)** ley natural.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** masa y peso; **(b)** propiedad extensiva e intensiva; **(c)** sustancia pura y mezcla; **(d)** precisión y exactitud; **(e)** hipótesis y teoría.

4. Realice las siguientes conversiones.

(a) 1,55 kg = _____ g

(b) 642 = _____ kg

(c) 2896 mm = _____ cm

(d) 0,086 cm = _____ mm

5. Realice las siguientes conversiones.

(a) 0,127 L = _____ mL

(b) 15,8 mL = _____ L

(c) 981 cm^3 = _____ L

(d) 2,65 m^3 = _____ cm^3

6. Realice las siguientes conversiones de unidades inglesas a unidades SI. (Si es necesario, utilice la información de la Figura 1.9).

(a) 68,4 in. = _____ cm

(b) 94 ft = _____ m

(c) 1,42 lb = _____ g

(d) 248 lb = _____ kg

(e) 1,85 gal = _____ L

(f) 3,72 qt = _____ mL

7. Determine el número de
(a) metros cuadrados (m^2) en 1 kilómetro cuadrado (km^2);
(b) centímetros cuadrados (cm^2) en 1 metro cuadrado (m^2);
(c) metros cuadrados (m^2) en 1 milla cuadrada (mi^2) (1 mi = 5280 ft, 1ft = 12 in., 1 in. = 2,54 cm).

8. *Sin hacer cálculos*, explique cuál de las siguientes temperaturas es más alta: 204 °F o 102 °C.

9. *Sin hacer un cálculo detallado*, explique cuál de las siguientes *masas* es la mayor: 80,0 g de etanol (d = 0,79 g/mL), 100,0 mL de benceno (d = 0,87 g/mL), o 90,0 mL de disulfuro de carbono (d = 1,26 g/mL).

10. Una muestra de 2,18 L de ácido butírico, sustancia presente en la mantequilla rancia, tiene una masa de 2088 g. ¿Cuál es la densidad del ácido butírico en gramos por mililitro?

11. Una muestra de 385 mL de mercurio líquido tiene una masa de 5,23 kg. ¿Cuál es la densidad del mercurio líquido en gramos por mililitro?

12. El etilénglicol, un anticongelante líquido, tiene una densidad de 1,11 g/mL a 20 °C.

(a) ¿Cuál es la masa en gramos de 452 mL de etilénglicol?

(b) ¿Cuál es la masa en kilogramos de 18,6 L de etilénglicol?

(c) ¿Cuál es el volumen en mililitros ocupado por 65,0 g de etilénglicol?

(d) ¿Cuál es el volumen, en litros, ocupado por 23,9 kg de etilénglicol?

13. Una disolución contiene 8,50 por ciento de acetona y 91,5 por ciento en masa de agua y tiene una densidad de 0,9867 g/mL. ¿Cuál es la masa de acetona, en kilogramos, que hay en 7,50 L de disolución?

14. Una marca de vinagre contiene 5,4 por ciento en masa de ácido acético. ¿Cuál es la masa, en gramos, de ácido acético, en una libra de este vinagre? (1 lb = 453,6 g).

15. Una disolución contiene 12,62 por ciento en masa de sacarosa (azúcar de caña). ¿Qué masa de esta disolución, en gramos, se necesita para disponer de 1,00 kg de sacarosa?

16. Un fertilizante contiene 21 por ciento en masa de nitrógeno. ¿Qué masa de este fertilizante, en kilogramos, se necesita para disponer de 775 g de nitrógeno?

17. Exprese los siguientes números con la notación exponencial (*véase* el Apéndice A). **(a)** 8950,; **(b)** 10 700,; **(c)** 0,0240; **(d)** 0,0047; **(e)** 938,3 **(f)** 275 482

18. Exprese los siguientes números en la forma decimal habitual (*véase* el Apéndice A). **(a)** $3,21 \times 10^{-2}$; **(b)** $5,08 \times 10^{-4}$; **(c)** $121,9 \times 10^{-5}$; **(d)** $16,2 \times 10^{-2}$

19. ¿Cuántas cifras significativas tiene cada uno de los siguientes números? Si quedan indeterminadas, indique la causa. **(a)** 450; **(b)** 98,6; **(c)** 0,0033; **(d)** 902,10; **(e)** 0,02173; **(f)** 4000; **(g)** 7,02; **(h)** 67 000 000

20. Exprese cada uno de los siguientes números con *cuatro* cifras significativas. **(a)** 3984,6; **(b)** 422,04; **(c)** 186 000; **(d)** 33 900; **(e)** $6,321 \times 10^4$; **(f)** $5,0472 \times 10^{-4}$

21. Realice los siguientes cálculos, expresando cada respuesta en forma exponencial y con el número adecuado de cifras significativas.

(a) $0,406 \times 0,0023 =$

(b) $0,1357 \times 16,80 \times 0,096 =$

(c) $0,458 + 0,12 - 0,037 =$

(d) $32,18 + 0,055 - 1,652 =$

22. Realice los siguientes cálculos expresando cada número y la respuesta en forma exponencial y con el número adecuado de cifras significativas.

(a) $\dfrac{320 \times 24,9}{0,080} =$

(b) $\dfrac{432,7 \times 6,5 \times 0,002300}{62 \times 0,103} =$

(c) $\dfrac{32,44 + 4,9 - 0,304}{82,94} =$

(d) $\dfrac{8,002 + 0,3040}{13,4 - 0,066 + 1,02} =$

23. Calcule la masa de un bloque de hierro (d = 7,86 g/cm^3) de dimensiones 52,8 cm × 6,74 cm × 3,73 cm.

24. Calcule la masa de un cilindro de acero inoxidable (d = 7,75 g/cm^3) cuya altura mide 18,35 cm y el radio 1,88 cm. (*Sugerencia*: utilice la contracubierta posterior).

Ejercicios *(véanse también los Apéndices A.1 y A.5)*

El método científico

25. ¿Es posible predecir cuántos experimentos son necesarios para comprobar una ley natural? Explíquelo.

26. ¿Cuáles son las principales razones para que se acepte, en un caso conflictivo, una teoría en lugar de otra?

27. Una premisa importante en ciencia es que existe un orden subyacente en la naturaleza. Einstein describió esta creencia con las siguientes palabras "Dios es astuto pero no malvado". ¿Qué cree que Einstein quiso decir con esta frase?

28. Explique por qué el dicho común, "La excepción confirma la regla", es incompatible con el método científico.

29. Si desea comprobar una teoría, describa las características necesarias de un experimento adecuado.

30. Si desea proponer una teoría científica, describa las características que debe cumplir su teoría.

Propiedades y clasificación de la materia

31. Indique si las siguientes propiedades son físicas o químicas.
(a) Un clavo de hierro atraído por un imán.
(b) El líquido para quemar carbón vegetal, encendido con una cerilla.
(c) Una estatua de bronce que adquiere un recubrimiento verde (pátina) con el tiempo.
(d) Un bloque de madera que flota en el agua.

32. Indique si las siguientes propiedades son físicas o químicas.
(a) Un trozo de manzana cortado que se vuelve marrón.
(b) El contacto con una losa de mármol que produce sensación de frío.
(c) El color azul del zafiro.
(d) Un recipiente de cerámica que se endurece por cocción en un horno.

33. Indique si cada una de las siguientes muestras de materia es una sustancia pura o una mezcla; y en el caso de ser una mezcla, si es homogénea o heterogénea.
(a) Una astilla de madera.
(b) Tinta roja.
(c) Agua desionizada.
(d) Zumo de naranja exprimido recientemente.

34. Indique si cada una de las siguientes muestras de materia es una sustancia o una mezcla; y si es una mezcla, si es homogénea o heterogénea.
(a) Un soplo de aire fresco.
(b) Un picaporte de latón.
(c) Sal de ajo.
(d) Hielo.

35. ¿Qué tipo de transformación, física o química, es necesario llevar a cabo para realizar las siguientes separaciones? (*Sugerencia:* utilice una lista de los elementos.)
(a) Azúcar y arena.
(b) Hierro del óxido de hierro (herrumbre).
(c) Agua pura a partir de agua de mar.
(d) Agua y arena.

36. Sugiera transformaciones físicas para separar las siguientes mezclas.
(a) Limaduras de hierro y virutas de madera.
(b) Vidrio molido y sacarosa (azúcar de caña).
(c) Agua pura a partir de una mezcla de hielo y sal.
(d) Escamas de oro y agua.

Aritmética exponencial

37. Exprese cada uno de los siguientes valores en forma exponencial. Incluya las unidades en la respuesta cuando sea necesario.
(a) La velocidad del sonido (a nivel del mar): 34000 centímetros por segundo.
(b) El radio ecuatorial de la Tierra: seis mil trescientos setenta y ocho kilómetros.
(c) La distancia entre los dos átomos de hidrógeno en la molécula de hidrógeno: setenta y cuatro trillonésimas partes de un metro.
(d) $\dfrac{(2{,}2 \times 10^3) + (4{,}7 \times 10^2)}{5{,}8 \times 10^{-3}} =$

38. Exprese cada uno de los siguientes valores en forma exponencial. Incluya las unidades en la respuesta cuando sea necesario.
(a) La radiación solar recibida por la Tierra: 173 mil billones de vatios.
(b) El diámetro medio de la célula humana: diez millonésimas de metro.
(c) La distancia entre los centros de los átomos en la plata: ciento cuarenta y dos billonésimas de metro.
(d) $\dfrac{5{,}07 \times 10^6 \times (1{,}8 \times 10^{-3})^2}{0{,}065 + (3{,}3 \times 10^{-2})} =$

Aritmética exponencial

39. Indique si cada uno de los siguientes valores es un número exacto o una magnitud medida afectada por alguna incertidumbre.
(a) El número de botes de refresco en una caja.
(b) El volumen de leche en un jarra de un galón.
(c) La distancia entre la Tierra y el Sol.
(d) La distancia entre los centros de los dos átomos de hidrógeno en la molécula de hidrógeno.

40. Indique si cada uno de los siguientes valores es un número exacto o una magnitud medida afectada por alguna incertidumbre.
(a) El número de páginas de este texto.
(b) El número de días en el mes de enero.
(c) El área de un solar en una ciudad.
(d) La distancia entre los centros de los átomos en la plata.

41. Realice los siguientes cálculos expresando los resultados con el número adecuado de cifras significativas.

(a) $38{,}4 \times 10^{-3} \times 6{,}36 \times 10^{5} =$

(b) $\dfrac{1{,}45 \times 10^{2} \times 8.76 \times 10^{-4}}{(9.2 \times 10^{-3})^{2}} =$

(c) $24.6 + 18.35 - 2.98 =$

(d) $(1.646 \times 10^{3}) - (2.18 \times 10^{2}) + (1{,}36 \times 10^{4} \times 5{,}17 \times 10^{-2}) =$

(e)
$$\frac{-7{,}29 \times 10^{-4} + \sqrt{(7{,}29 \times 10^{-4})^{2} + 4(1{,}00)(2{,}7 \times 10^{-5})}}{2 \times (1{,}00)}$$

(*Sugerencia:* la regla de las cifras significativas para la obtención de una raíz es la misma que para la multiplicación.)

42. Exprese el resultado de cada uno de los siguientes cálculos en forma exponencial y con el número adecuado de cifras significativas.

(a) $4{,}65 \times 10^{4} \times 2{,}95 \times 10^{-2} \times 6{,}663 \times 10^{-3} \times 8{,}2 =$

(b) $\dfrac{1912 \times (0{,}0077 \times 10^{4}) \times 3{,}12 \times 10^{-3}}{(4{,}18 \times 10^{-4})^{3}}$

(c) $(3.46 \times 10^{3}) \times 0{,}087 \times 15{,}26 \times 1{,}0023 =$

(d) $\dfrac{(4{,}505 \times 10^{-2})^{2} \times 1{,}080 \times 1545{,}9}{0{,}03203 \times 10^{3}}$

(e)
$$\frac{-3{,}61 \times 10^{-4} + \sqrt{(3{,}61 \times 10^{-4})^{2} + 4(1{,}00)(1{,}9 \times 10^{-5})}}{2 \times (1{,}00)}$$

(*Sugerencia:* la regla de las cifras significativas para la obtención de una raíz es la misma que para la multiplicación.)

43. Una nota de prensa describiendo el viaje sin paradas del avión ultraligero Voyager, alrededor del mundo en 1986, incluyó los siguientes datos:

recorrido del vuelo: 25 012 mi;
tiempo del vuelo: 9 días, 3 minutos, 44 segundos;
capacidad del depósito de combustible: casi 9000 lb;
combustible sobrante al final del vuelo: 14 gal.

Calcule con el número máximo de cifras significativas posibles:
(a) la velocidad media de la nave en millas por hora;
(b) el consumo de combustible, en millas por libra de combustible. (Suponga una densidad de 0,70 g/mL para el combustible.)



44. Utilice el concepto de cifras significativas para criticar la forma en que se presentó la siguiente información. "La reserva estimada y comprobada de gas natural a 1 de enero de 1982, era de 2 911 346 billones de pies cúbicos".

Unidades de medida

45. ¿Cuál de las dos masas es mayor, 2172 μg o 0,00515 mg? Explíquelo.

46. ¿Cuál de las dos masas es mayor, 3257 mg o 0,00475 kg? Explíquelo.

47. Una unidad utilizada en hípica, que no es SI, es la mano, que tiene 4 pulgadas (in). ¿Cuál es la altura, en metros, de un caballo, que mide 15 manos de altura? (1 in = 2,54 cm).

48. La unidad *estadio* se utiliza en carreras de caballos. Las unidades *cadena* y *eslabón* se utilizan en agrimensura. Hay exactamente 8 estadios en 1 mi, 10 cadenas en 1 estadio y 100 eslabones en 1 cadena. ¿Cuál es la longitud de 1 eslabón expresada en pulgadas y con tres cifras significativas?

49. Un corredor alcanza la línea de 100 yardas en 9,3 s. A esta misma velocidad,
(a) ¿Cuánto tardaría este corredor en recorrer 100,0 m?
(b) ¿Cuál es la velocidad del corredor en metros por segundo?
(c) ¿Cuánto tiempo tardaría en recorrer una distancia de 1,45 km?

50. Una unidad de masa que no es SI, utilizada en farmacia, es el grano (gr), (15 gr = 1,0 g). Una tableta de aspirina contiene 5,0 gr de aspirina. Un paciente artrítico de 155 lb de peso toma dos tabletas de aspirina diarias.
(a) ¿Qué cantidad de aspirina, expresada en miligramos, hay en las dos tabletas?
(b) ¿Cuál es la dosis de aspirina expresada en miligramos por kilo de peso?
(c) Con esta dosis diaria de tabletas de aspirina, ¿cuántos días tardaría en consumir 1,0 lb de aspirina?

51. El área de un terreno en unidades SI se mide en *hectáreas*, definida como 1×10^4 m² (1 hectómetro = 100 m). ¿Cuántos acres corresponden a una hectárea? (1 mi² = 640 acres, 1 mi = 5280 ft, 1 ft = 12 in.).

52. En un libro de referencia de ingeniería, se encuentra que la densidad del hierro es 0,284 lb/in³. ¿Cuál es la densidad en g/cm³?

53. Una presión habitual para el funcionamiento óptimo de las ruedas de automóvil es 32 lb/in². ¿Cuál es el valor de esta presión expresada en gramos por centímetro cuadrado y en kilogramos por metro cuadrado?

54. El volumen de un glóbulo rojo de la sangre es aproximadamente $90{,}0 \times 10^{-12}$ cm³. Suponiendo que los glóbulos rojos de la sangre son esféricos, ¿cuál es el diámetro de un glóbulo rojo, en pulgadas?

Escalas de temperatura

55. Las temperaturas máxima y mínima registradas en San Bernardino, California, son 118 y 17 °F, respectivamente. ¿Cuáles son estas temperaturas en la escala Celsius?

56. Deseamos graduar un termómetro en temperaturas Celsius y Fahrenheit. En la escala Celsius la marca de temperatura más baja está a −15 °C, y la marca de temperatura más alta está a 60 °C. ¿Cuáles son las temperaturas Fahrenheit equivalentes?

57. En una clase de economía doméstica se encarga un trabajo consistente en hacer un dulce que requiere una mezcla de azúcar fundido (234 − 240 °F). Un estudiante pide prestado al laboratorio de química un termómetro que tiene un intervalo de −10 a 110 °C para hacer esta tarea. ¿Servirá este termómetro para ello? Explíquelo.

58. El cero absoluto de temperatura se alcanza a −273,15 °C. ¿Sería posible conseguir una temperatura de −465 °F? Explíquelo.

59. Se decide establecer una nueva escala de temperatura en la que el punto de fusión del mercurio (−38,9 °C) es 0 °M y el punto de ebullición del mercurio (356,9 °C) es 100 °M. ¿Cuál sería el punto de ebullición del agua en grados M? ¿Y la temperatura del cero absoluto en grados M?

60. Se decide establecer una nueva escala de temperatura en la que el punto de fusión del amoníaco (−77,75 °C) es 0 °A y el punto de ebullición del amoníaco (−33,35 °C) es 100 °A. ¿Cuál sería el punto de ebullición del agua en grados A? ¿Y la temperatura del cero absoluto en grados A?

Densidad

61. Para determinar la densidad de la acetona, se pesa dos veces un bidón de 55,0 gal. Este bidón pesa 75,0 lb cuando está vacío. Cuando se llena con acetona el bidón pesa 437,5 lb. ¿Cuál es la densidad de la acetona expresada en gramos por mililitro?

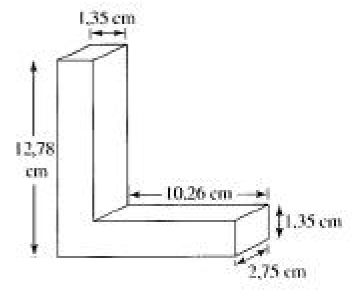
62. Para determinar el volumen de un recipiente de vidrio de forma irregular, el recipiente se pesa vacío (121,3 g) y lleno de tetracloruro de carbono (283,2 g). ¿Cuál es la capacidad, en mililitros, de este recipiente, dado que la densidad del tetracloruro de carbono es 1,59 g/mL?

63. Las siguientes densidades se dan a 20 °C: agua, 0,998 g/cm³; hierro, 7,86 g/cm³; aluminio, 2,70 g/cm³. Clasifique los siguientes objetos en orden de masa *creciente*.
(1) Una barra rectangular de hierro, de 81,5 cm × 2,1 cm × 1,6 cm.
(2) Una lámina de aluminio, de 12,12 m × 3,62 m × 0,003 cm.
(3) 4,051 L de agua.

64. La densidad del aluminio es 2,70 g/cm³. Un trozo cuadrado de lámina de aluminio, de 9,0 in de lado, pesa 2,568 g. ¿Cuál es el espesor de esta lámina en milímetros?

65. Para determinar la masa aproximada de un pequeño perdigón de cobre se ha llevado a cabo el siguiente experimento. Se cuentan 125 perdigones y se añaden a 8,4 mL de agua en una probeta; el volumen total es ahora de 8,9 mL. La densidad del cobre es 8,92 g/cm³. Determine la masa aproximada de un perdigón suponiendo que todos tienen las mismas dimensiones.

66. El dibujo presentado a continuación representa un ángulo de hierro, hecho con acero de densidad 7,78 g/cm³. ¿Cuál es la masa, en gramos, de este objeto?



67. En la sangre normal hay aproximadamente $5{,}4 \times 10^9$ glóbulos rojos por mililitro. El volumen de un glóbulo rojo es aproximadamente $90{,}0 \times 10^{-12}$ cm³, y la densidad de un glóbulo rojo es 1,096 g/mL. ¿Cuántos litros de sangre completa serían necesarios para obtener 0,5 kg de glóbulos rojos?

68. Una técnica utilizada en su momento por los geólogos para medir la densidad de un mineral consiste en mezclar dos líquidos densos en la proporción necesaria para que flote el grano del mineral. Cuando se coloca una muestra de la mezcla en la que flota el mineral calcita en una botella de densidad adecuada, el peso es 15,4448 g. La botella vacía pesa 12,4631 g y cuando está llena de agua, pesa 13,5441 g. ¿Cuál es la densidad de la muestra de calcita? (Todas las medidas se realizan a 25 °C, y la densidad del agua a 25 °C es 0,9979 g/mL.)



▶ A la izquierda, los granos del mineral *calcita* flotan en la superficie del bromoformo líquido (d = 2,890 g/mL). A la derecha, los granos se hunden hasta el fondo del cloroformo líquido (d = 1,444 g/mL). Mezclando bromoformo y cloroformo justo en la proporción necesaria para que floten, se puede determinar la densidad de la calcita (*véase* el Ejercicio 68).

Composición porcentual

69. En una clase de 76 estudiantes los resultados de un determinado examen fueron: 9 con la calificación A, 21 B, 36 C, 8 D, 2 F. ¿Cuál fue la distribución de notas expresada en tantos por ciento?, es decir, porcentaje de A, porcentaje de B, y así sucesivamente.

70. Una clase de 84 estudiantes tuvo una distribución final de notas de: 18 por ciento A, 25 por ciento B, 32 por ciento C, 13 por ciento D, 12 por ciento F. ¿Cuántos estudiantes recibieron cada calificación?

71. Una disolución acuosa que contiene 28,0 por ciento en masa de sacarosa, tiene una densidad de 1,118 g/mL. ¿Qué masa de sacarosa, en gramos, está contenida en 2,75 L de esta disolución?

72. Una disolución acuosa que contiene 12,0 por ciento en masa de hidróxido de sodio, tiene una densidad de 1,131 g/mL. ¿Qué volumen, en litros, de esta disolución, debe utilizarse si se necesitan 3,50 kg de hidróxido de sodio?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

73. De acuerdo con las reglas de las cifras significativas, el producto 99,9 × 1,008, debería expresarse con tres cifras significativas, como 101. En este caso, sin embargo, sería más apropiado expresar el resultado con *cuatro* cifras significativas, como 100,7. Explique por qué.
(*Sugerencia:* lea la nota al margen en la Sección 1.8.)

74. Una disolución utilizada para clorar una piscina contiene un 8 por ciento en masa de cloro. Un nivel de cloro ideal para la piscina es una parte por millón (1ppm). (Piense que 1 ppm significa 1 g de cloro por 1 millón de gramos de agua). Si se suponen densidades de 1,10 g/mL para la disolución de cloro y 1,00 g/mL para el agua de la piscina, ¿qué volumen, en litros, de disolución de cloro, se necesita para conseguir un nivel de cloro de 1 ppm en una piscina de 18 000 galones de capacidad?

75. Se corta una barra cilíndrica de acero, de diámetro 1,50 in. y se obtiene una masa de un kilogramo estándar. La densidad del acero es 7,70 g/cm^3. ¿Cuántas pulgadas de longitud debe tener este trozo de barra?

76. El volumen de agua de mar en la Tierra es aproximadamente de 330 000 000 mi^3. Si el agua de mar tiene un 3,5 por ciento en masa de cloruro de sodio y una densidad de 1,03 g/mL, ¿cuál es la masa aproximada de cloruro de sodio, expresada en toneladas, disuelta en el agua de mar en la Tierra? (1 ton = 2000 lb).

77. El diámetro del alambre metálico, a menudo se especifica por su número de calibrado de alambre americano. Un alambre de calibre 16 tiene un diámetro de 0,05082 in. ¿Qué longitud de alambre, en metros, hay en un carrete de 1 lb de alambre de cobre de calibre 16? La densidad del cobre es 8,92 g/cm^3.

78. El metal magnesio puede extraerse del agua de mar mediante el proceso Dow (descrito en la Sección 22.2). El magnesio se encuentra en el agua de mar en una proporción de 1,4 g de magnesio por kilogramo de agua de mar. La producción anual de magnesio en los Estados Unidos es alrededor de 10^5 toneladas. Si todo este magnesio fuera extraído del agua de mar, ¿qué volumen de agua de mar, en metros cúbicos, tendría que emplearse? (1 ton = 2000 lb). Suponga una densidad de 1,025 g/mL para el agua de mar).

79. Una velocidad típica de depósito del polvo ("lluvia de polvo") del aire no contaminado es de 10 ton por milla cuadrada y por mes. **(a)** ¿Cuál es la lluvia de polvo, expresada en miligramos por metro cuadrado y por hora? **(b)** Si el polvo tiene una densidad media de 2 g/cm^3, ¿cuánto tiempo tardaría en acumularse una capa de polvo de 1 mm de espesor?

80. El volumen de agua de regadío se expresa normalmente en acres-pie. Un acre-pie es un volumen de agua suficiente para cubrir un acre de tierra con una altura de agua de 1 ft. (640 acres = 1 mi^2; 1 mi = 5280 ft). El principal lago del Proyecto Hidrológico de California es el lago Oroville, cuya capacidad de almacenamiento de agua es de 3,54 × 10^6 acres-pie. Exprese el volumen del lago Oroville en **(a)** pies cúbicos; **(b)** metros cúbicos; **(c)** galones.

81. Un termómetro Fahrenheit y otro Celsius se introducen en el mismo medio. ¿A qué temperatura Celsius, corresponde una lectura numérica en el termómetro Fahrenheit?
(a) ¿Igual a la del termómetro Celsius?
(b) ¿Doble de la del termómetro Celsius?
(c) ¿Una octava parte de la del termómetro Celsius?
(d) ¿300° más alta que la del termómetro Celsius?

82. La ilustración que acompaña a este problema muestra una probeta de 100,0 mL medio llena con 8,0 g de tierra de diatomeas, un material que consta fundamentalmente de sílice y se usa como un medio filtrante en las piscinas. ¿Cuántos mililitros de agua se requieren para llenar la probeta hasta la marca de 100,0 mL? La tierra de diatomeas es insoluble en agua y tiene una densidad de 2,2 g/cm^3.



83. Este sencillo dispositivo dibujado a continuación es un picnómetro y se utiliza para una determinación precisa de la densidad. A partir de los datos presentados a continuación y de la densidad del agua a 20 °C (0,99821 g/mL), determine la densidad del metanol, en gramos por mililitro.



84. Un picnómetro (*véase* el Ejercicio 83) pesa 25,60 g vacío y 35,55 g cuando se llena con agua a 20 °C. La densidad del agua a 20 °C es 0,9982 g/mL. Cuando se introducen 10,20 g de plomo en el picnómetro y éste se llena con agua a 20 °C, la masa total es 44,83 g. ¿Cuál es la densidad del plomo, en gramos por centímetro cúbico?

85. En el distrito regional de Vancouver, se clora el agua potable de la región en una proporción de 1ppm, es decir, 1 kilogramo de cloro por millón de kilogramos de agua. El cloro se añade en forma de hipoclorito de sodio, que tiene 47,62 por ciento de cloro. La población de este distrito es de 1,8 millones de personas. Si cada persona utiliza 750 L de agua por día, ¿cuántos kilogramos de hipoclorito de sodio deben añadirse al agua cada semana para tener el nivel requerido de cloro de 1 ppm?

86. Un Boeing 767 debe repostar para volar desde Montreal a Edmonton. Puesto que el instrumento de calibrado de combustible del avión no funcionaba, un mecánico utilizó una varilla para determinar el combustible que quedaba en el avión, que fue de 7682 L. El avión necesitaba 22 300 kg de combustible para el viaje. Para determinar el volumen necesario de combustible el piloto preguntó el factor de conversión necesario para convertir un volumen de combustible en una masa de combustible. El mecánico dio el factor de 1,77. Suponiendo que este factor estaba en unidades métricas (kg/L), el piloto calculó que el volumen que debía añadirse era 4916 L y añadió este volumen. Como consecuencia, el 767 agotó el combustible pero hizo un aterrizaje forzoso sin motor en el aeropuerto de Gimli cerca de Winnipeg. El error se debió a que el factor 1,77 estaba en unidades de libras por litro. ¿Qué volumen de combustible debería haberse añadido?



87. Utilizando la visualización microscópica de la Figura 1.6, haga un esquema de la ordenación de los átomos o moléculas en las siguientes sustancias. El esquema puede ser en dos dimensiones y debería incluir al menos 10 partículas (átomos o moléculas). Los átomos se deben representar por un círculo y distinguir los átomos diferentes por el color o sombreado.

(a) Una muestra de oxígeno puro gas (que consiste en moléculas de O_2).

(b) Una muestra de cobre sólido (que consiste en átomos de cobre).

(c) Una muestra de amoniaco líquido (que consiste en moléculas de NH_3).

(d) Una mezcla heterogénea que está formada por agua líquida (que consiste en moléculas de H_2O) y cobre sólido.

(e) Una mezcla homogénea de oxígeno (que consiste en moléculas de O_2) disuelto en agua líquida.

88. La siguiente ecuación puede utilizarse para calcular la densidad del agua líquida a una temperatura Celsius en el intervalo desde 0 °C hasta aproximadamente 20 °C:

$$d(\text{g/cm}^3) = \frac{0{,}99984 + (1{,}6945 \times 10^{-2}t) - (7{,}987 \times 10^{-6}t^2)}{1 + (1{,}6880 \times 10^{-2}t)}$$

(a) Determine la densidad del agua a 10 °C con cuatro cifras significativas.

(b) ¿A qué temperatura tiene el agua una densidad de 0,99860 g/cm^3?

(c) Demuestre mediante tres formas diferentes que la densidad pasa a través de un máximo en algún punto en el intervalo de temperatura donde se aplica la ecuación.

- **(i)** Por estimación.
- **(ii)** Por un método gráfico.
- **(iii)** Por un método basado en un cálculo diferencial.

Problemas de seminario

89. Con el objeto de determinar la posible relación entre el año de acuñación de los peniques americanos y su masa, unos estudiantes pesaron una serie de peniques y obtuvieron los siguientes datos.

1968	1973	1977	1980	1982	1983	1985
3,11	3,14	3,13	3,12	3,12	2,51	2,54
3,08	3,06	3,10	3,11	2,53	2,49	2,53
3,09 g	3,07 g	3,06 g	3,08 g	2,54 g	2,47 g	2,53 g

¿Qué conclusión o conclusiones válidas pudieron deducir sobre la relación entre las masas de los peniques acuñados el mismo año y en años sucesivos?

90. En el tercer siglo a.C. el matemático griego Arquímedes descubrió un importante principio que es útil para la determinación de densidades. Se dice que el rey Herón de Siracusa (Sicilia) llamó a Arquímedes para comprobar que una corona hecha para él por un orfebre era de oro puro y no de una aleación de plata y oro. Por supuesto, Arquímedes tenía que comprobarlo sin estropear en absoluto la corona. Describa cómo hizo esto Arquímedes, o si usted no sabe el resto de la historia, redescubra el principio de Arquímedes y diga cómo puede utilizarse para resolver esta cuestión.

91. El termómetro de Galileo mostrado en la fotografía se basa en la dependencia de la densidad con la temperatura. El líquido en el cilindro exterior y el líquido en las bolas de vidrio flotantes parcialmente llenas es el mismo, aunque se ha añadido un colorante al líquido de las bolas. ¿Puede explicar cómo funciona el termómetro de Galileo?



92. La canoa de la fotografía, que se desliza suavemente sobre el agua, está hecha de hormigón. El hormigón tiene una densidad aproximada de 2,4 g/cm^3. Explique por qué no se hunde la canoa.



93. Como se indicó en el apartado ¿Está preguntándose...? de la Sección 1.5 el satélite artificial MCO se perdió debido a la mezcla en las unidades utilizadas para calcular la fuerza necesaria para corregir su trayectoria. Los ordenadores en tierra, generaron el fichero de corrección de la fuerza. El 29 de septiembre de 1999, se descubrió que las fuerzas calculadas por el ordenador de tierra para uso en la programación de la navegación del MCO estaban calculadas por defecto en un factor de 4,45. La trayectoria errónea llevó al MCO a 56 km por encima de la superficie de Marte; la trayectoria correcta habría llevado al MCO aproximadamente a 250 km por encima de la superficie. A 250 km, el MCO hubiera entrado con éxito en la órbita elíptica deseada. Los datos contenidos en el fichero de corrección de la fuerza se obtuvieron en 1lb-segundo en lugar de las unidades SI necesarias de newton-segundo, en la programación de navegación del MCO. El newton es la unidad SI de fuerza y se describe en el Apéndice B. El sistema de ingeniería británico (BE), gravitacional, utiliza 1 libra (1lb) como unidad de fuerza y ft/s^2 como unidad de aceleración. A su vez, la libra se define como la atracción de la tierra sobre una unidad de masa en un lugar donde la aceleración debida a la gravedad es 32,174 ft/s^2. La unidad de masa en este caso es el slug que son 14,59 kg. Así,

Unidad de fuerza BE = 1 libra = 1 (slug)(ft/s^2)

Utilice esta información para confirmar que:

Unidad de fuerza BE = 4,45 × unidad de fuerza SI

1 libra = 4,45 newton





Ejercicios multimedia

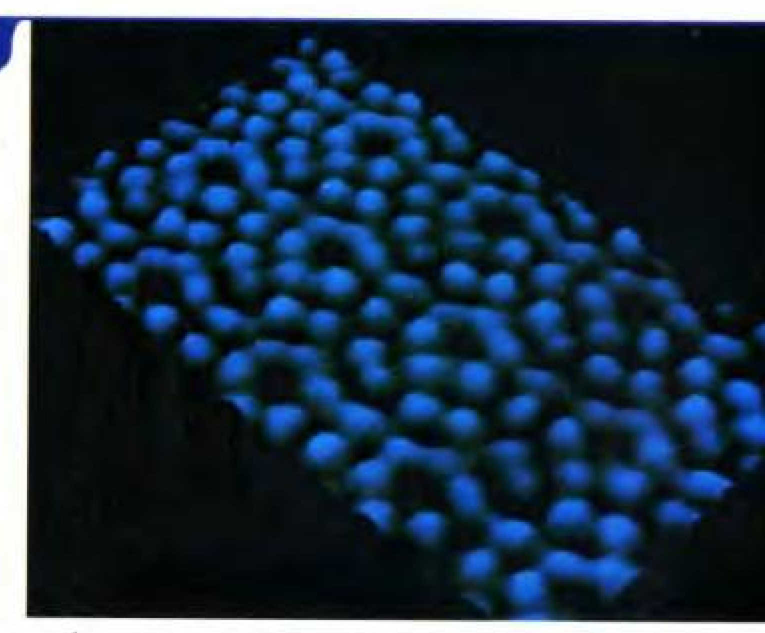
94. Utilizando la actividad **Separación de materia** (*eCapítulo 1.4*), clasifique las siguientes cantidades de materia como un compuesto, elemento, mezcla homogénea o mezcla heterogénea. Para las mezclas, proponga un método de separación de los componentes individuales.
   (a) Té azucarado con sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$).
   (b) Óxido de magnesio (MgO).
   (c) Latón (contiene zinc y cobre).
   (d) Hierro.

95. **(a)** Observe la ilustración de **Fases del agua** (*eCapítulo 1.5*) y describa las diferentes propiedades físicas de los tres estados del agua. **(b)** En algunos días de invierno, el hielo de las carreteras puede "desaparecer" cuando la temperatura permanece por debajo de la temperatura de fusión. Proponga un mecanismo por el que desaparece el hielo, basándose en el diagrama de la representación de los estados de la materia.

96. Utilizando la actividad sobre **Densidad** para calcular densidades, (*eCapítulo 1.6*), determine la masa, en kg, necesaria para producir un cambio de volumen de 2,59 mL para cada uno de los elementos disponibles en la actividad. A partir de esta información, formule una expresión matemática que describa la relación entre la densidad y la masa relativa de objetos o elementos del mismo volumen.

2 Los átomos y la teoría atómica

Contenido



Átomos de carbono individuales en el grafito. La hipótesis que supone toda la materia formada por átomos existe desde hace 2000 años. Sin embargo, hasta hace 35 años no se han desarrollado las técnicas que permiten visualizar los átomos individuales.

Hace más de 200 años, los químicos desarrollaron las primeras teorías de la estructura atómica. Después de una breve revisión de estos primeros descubrimientos químicos, describiremos la evidencia física que conduce a la descripción moderna de un átomo nuclear: protones y neutrones combinados dentro de un núcleo con electrones fuera de este núcleo. También introduciremos la tabla periódica como el principal sistema de organización de los elementos en grupos con propiedades semejantes. Finalmente, introduciremos el concepto de mol y la constante de Avogadro, que son los principales instrumentos para contar átomos y moléculas, y para medir cantidades de sustancias. Utilizaremos estos instrumentos a lo largo del texto.

2.1 Los primeros descubrimientos químicos y la teoría atómica

La química se ha desarrollado desde hace mucho tiempo, aunque los químicos estuvieran mucho más interesados en sus aplicaciones que en sus principios fundamentales. Los altos hornos para la extracción del hierro a partir de minerales de hierro aparecieron muy pronto, hacia el año 1300 a.C. y algunos productos químicos importantes, como el ácido sulfúrico (aceite de vitriolo), ácido nítrico (agua fuerte) y sulfato de sodio (sal de Glauber) ya eran bien conocidos y utilizados hace cientos de años. Antes del final del siglo XVIII, ya se habían aislado los principales gases de la atmósfera, nitrógeno y oxígeno, y se habían propuesto leyes naturales para describir el comportamiento físico de los gases. Sin embargo, no puede decirse que la química entra en la edad moderna hasta que se explica el proceso de combustión. En esta sección analizamos la relación directa entre la explicación de la combustión y la teoría atómica de Dalton.

Ley de conservación de la masa

El proceso de combustión (algo que arde) nos resulta tan familiar, que es difícil darse cuenta de que supuso un difícil enigma para los primeros científicos. Algunas de las observaciones difíciles de explicar se describen en la Figura 2.1.

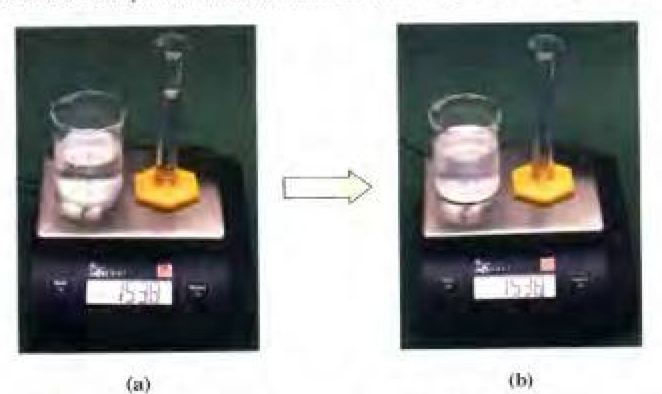


▲ **FIGURA 2.1**
Dos reacciones de combustión
El producto aparente de la combustión de la cerilla, la ceniza, pesa *menos* que la cerilla. El producto de la combustión de la cinta de magnesio, el humo, pesa *más* que la cinta. En realidad, en los dos casos, la masa total permanece *invariable*. Para comprender esto, se necesita saber que el gas oxígeno participa en ambas combustiones, y que el agua y el dióxido de carbono son también productos de la combustión de la cerilla.

En 1774, Antoine Lavoisier (1743-1794) realizó un experimento calentando un recipiente de vidrio cerrado que contenía una muestra de estaño y aire. Encontró que la masa antes del calentamiento (recipiente de vidrio + estaño + aire) y después del calentamiento (recipiente de vidrio + "estaño calentado" + el resto de aire), era la misma. Mediante experimentos posteriores demostró que el producto de la reacción, estaño calentado (óxido de estaño), consistía en el estaño original junto con parte del aire. Experimentos como este demostraron a Lavoisier que el oxígeno del aire es esencial para la combustión y le llevaron a formular **la ley de conservación de la masa:**


La masa total de las sustancias presentes después de una reacción química es la misma que la masa total de las sustancias antes de la reacción.

Esta ley se ilustra en la Figura 2.2, donde se controla la reacción entre el nitrato de plata y el cloruro de sodio para dar un sólido blanco de cloruro de plata, colocando los reactivos



(a) (b)

▲ **FIGURA 2.2 La masa se conserva durante la reacción química**
(a) Antes de la reacción, un vaso de precipitados con disolución de cloruro de sodio y una probeta con disolución de nitrato de plata se colocan en una balanza monoplato que nos muestra su masa total. **(b)** Cuando se mezclan las disoluciones, se produce una reacción química que da lugar a cloruro de plata, precipitado blanco, y una disolución de nitrato de sodio. Observe que la masa total permanece invariable.

en una balanza monoplato, y mostrando que la masa total no cambia. Dicho de otra manera, la ley de conservación de la masa dice que en una reacción química la materia no se crea ni se destruye.

EJEMPLO 2.1

Aplicación de la ley de conservación de la masa. Una muestra de 0,455 g de magnesio se quema en presencia de 2,315 g de gas oxígeno. El único producto es óxido de magnesio. Después de la reacción no queda magnesio, y la masa de oxígeno sin reaccionar es 2,015 g. ¿Qué masa de óxido de magnesio se produce?

Solución

Para responder a esta pregunta necesita identificar las sustancias presentes antes y después de la reacción. La masa total no cambia.

masa antes de la reacción = 0,455 g magnesio + 2,315 g oxígeno = 2,770 g
masa después de la reacción = ? g óxido de magnesio + 2,015 g oxígeno = 2,770 g
? g óxido de magnesio = 2,770 g − 2,015 g = 0,755 g

Ejemplo Práctico A: Una muestra de 0,382 g de magnesio reacciona con 2,652 g de gas nitrógeno. El único producto es nitruro de magnesio. Después de la reacción la masa de nitrógeno sin reaccionar es 2,505 g. ¿Qué masa de nitruro de magnesio se produce?

Ejemplo Práctico B: Una muestra de 7,12 g de magnesio se calienta con 1,80 g de bromo. Se consume todo el bromo, y el único producto es 2,07 g de bromuro de magnesio. ¿Qué masa de magnesio permanece *sin reaccionar*?



(a)



(b)

▲ El mineral *malaquita* (a) y la pátina verde sobre un tejado de cobre (b) son en ambos casos carbonato básico de cobre y tienen la misma composición, es decir, el mismo porcentaje de cobre que el carbonato básico de cobre obtenido por Proust en 1799.

Ley de la composición constante

En 1799, Joseph Proust (1754-1826) estableció que "Cien libras de cobre, disuelto en ácido sulfúrico o nítrico y precipitado por carbonato de sodio o potasio, producen invariablemente 180 libras de carbonato de color verde."* Esta observación y otras similares constituyeron la base de la **ley de la composición constante,** o la **ley de las proporciones definidas:**

> Todas las muestras de un compuesto tienen la misma composición, es decir, las mismas proporciones en masa de los elementos constituyentes.

Para ver cómo se cumple la ley de la composición constante, considere el compuesto agua. El agua contiene dos átomos de hidrógeno (H) por cada átomo de oxígeno (O), un hecho que puede representarse simbólicamente por una fórmula química, la conocida fórmula H_2O. Las dos muestras descritas a continuación tienen las mismas proporciones de los dos elementos, expresadas como porcentajes en masa. Por ejemplo, para determinar el porcentaje en masa de hidrógeno, simplemente se divide la masa de hidrógeno por la masa de la muestra y se multiplica por 100. En cada muestra se obtendrá el mismo resultado: 11,9 por ciento de H.

Muestra A	Composición	Muestra B
10,000 g		27,000 g
1,119 g H	% H = 11,19	3,021 g H
8,881 g O	% O = 88,81	23,979 g O

* La sustancia con la que Proust realmente trabajó, es una sustancia más compleja denominada carbonato básico de cobre. Los resultados de Proust fueron válidos porque el carbonato básico de cobre, como todos los compuestos, tiene una composición constante.

EJEMPLO 2.2

Utilización de la ley de la composición constante. Una muestra de 0,100 g de magnesio, se combina con el oxígeno, obteniéndose 0,166 g de óxido de magnesio. Una segunda muestra de magnesio con una masa de 0,144 g también se combina con oxígeno. ¿Qué masa de óxido de magnesio se obtiene a partir de esta segunda muestra?

Solución

Podemos utilizar los datos del primer experimento para establecer la proporción de magnesio en el óxido de magnesio.

$$\frac{0{,}100 \text{ g magnesio}}{0{,}166 \text{ g óxido de magnesio}}$$

Esta proporción debe ser la misma en *todas* las muestras. Observe que para la segunda muestra debemos invertir el factor antes de utilizarlo, porque hay que convertir la masa de magnesio en masa de óxido de magnesio.

$$0{,}144 \text{ g magnesio} \times \frac{0{,}166 \text{ g óxido de magnesio}}{0{,}100 \text{ g magnesio}} = 0{,}239 \text{ g óxido de magnesio}$$

Comprobación: Observe que el factor de conversión debe ser mayor que la unidad porque la masa de óxido de magnesio debe ser mayor que la masa de magnesio. Si el factor se hubiera invertido por error, la masa de óxido de magnesio hubiera sido sólamente de 0,0867 g, que es un resultado imposible.

Ejemplo Práctico A: Utilice la información proporcionada en el ejemplo para determinar la masa de magnesio contenida en 0,500 g de óxido de magnesio.

Ejemplo Práctico B: ¿Qué masa de magnesio y oxígeno debemos combinar para obtener exactamente 2,00 g de óxido de magnesio?

La teoría atómica de Dalton



▲ John Dalton (1766-1844) autor de la teoría atómica. Dalton no ha sido considerado como un experimentalista especialmente bueno, quizás debido a su ceguera para el color, una enfermedad denominada daltonismo. Sin embargo, utilizó con habilidad los datos de otros para formular su teoría atómica.

En el período desde 1803 hasta 1808, John Dalton, un maestro inglés, utilizó las dos leyes fundamentales de las combinaciones químicas que acabamos de describir, como base de una teoría atómica. Su teoría se basó en tres supuestos.

1. Cada elemento químico se compone de partículas diminutas e indestructibles denominadas átomos. Los átomos no pueden crearse ni destruirse durante una transformación química.
2. Todos los átomos de un elemento son semejantes en masa (peso) y otras propiedades, pero los átomos de un elemento son diferentes de los del resto de los elementos.
3. En cada uno de sus compuestos, los diferentes elementos se combinan en una proporción numérica sencilla: por ejemplo, un átomo de A con un átomo de B (AB), o un átomo de A con dos átomos de B (AB_2).

Si los átomos de un elemento son indestructibles (supuesto 1), entonces los mismos átomos deben estar presentes antes y después de una reacción química. La masa total permanece invariable. La teoría de Dalton explica la ley de conservación de la masa. Si todos los átomos de un elemento tienen una misma masa (supuesto 2) y si los átomos se unen en proporciones numéricas *fijas* (supuesto 3), la composición centesimal de un compuesto debe tener un único valor, independientemente del origen de la muestra analizada. La teoría de Dalton también explica la ley de la composición constante.

Como todas las buenas teorías, la teoría atómica de Dalton condujo a una predicción, la **ley de las proporciones múltiples.**



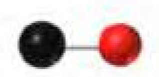
Si dos elementos forman más de un compuesto sencillo, las masas de un elemento que se combinan con una masa fija del segundo elemento, están en una relación de números enteros sencillos.

Para ilustrar esto, considere dos óxidos de carbono (un óxido es una combinación de un elemento con oxígeno). En un óxido, 1,000 g de carbono se combina con 1,333 g de oxígeno, y en el otro, con 2,667 g de oxígeno. Vemos que el segundo óxido es más rico en oxígeno; de hecho contiene el doble de oxígeno. 2,667 g/1,333 g = 2,00. Ahora sabemos que la fórmula molecular del primer óxido es CO y la del segundo, CO_2 (*véase* la Figura 2.3).

RECUERDE ▶ que todo lo que sabemos es que el segundo óxido es dos veces más rico en oxígeno que el primero. Si el primero es CO, las posibilidades para el segundo son CO_2, C_2O_4, C_3O_6, y así sucesivamente. (*Véase* también el Ejercicio 40).

Las masas relativas características de los átomos de los diferentes elementos se conocen como pesos atómicos y a lo largo del siglo XIX los químicos trabajaron para establecer valores fiables de los pesos atómicos relativos. Sin embargo, los químicos dirigieron su atención principalmente al descubrimiento de nuevos elementos, sintetizando nuevos compuestos, desarrollando técnicas para analizar materiales y, en general, almacenando una gran cantidad de conocimientos químicos. Los físicos fueron los que dedicaron sus esfuerzos a desvelar la estructura del átomo, como veremos en las próximas secciones.

2.2 Los electrones y otros descubrimientos de la física atómica

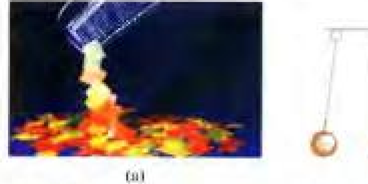


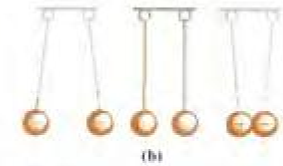


▲ **FIGURA 2.3**
Las moléculas CO y CO_2 ilustrando la ley de las proporciones múltiples
Descripción de dos óxidos de carbono formados por la combinación de carbono y oxígeno. Estos compuestos ilustran la ley de las proporciones múltiples porque las masas de oxígeno en los dos compuestos en relación a una masa de carbono fija están en una razón de números enteros sencillos.

Afortunadamente, podemos adquirir una comprensión cualitativa de la estructura atómica sin tener que seguir el curso de los descubrimientos que precedieron a la física atómica. Sin embargo, sí necesitamos algunas ideas clave sobre los fenómenos interrelacionados de electricidad y magnetismo, que discutimos aquí brevemente. La electricidad y el magnetismo se utilizaron en los experimentos que condujeron a la teoría actual de la estructura atómica.

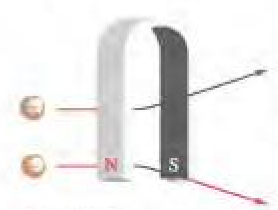
Algunos objetos muestran una propiedad denominada carga eléctrica, que puede ser positiva (+) o negativa (−). Las cargas positivas y negativas se atraen, se neutralizan entre sí, mientras que dos cargas positivas o dos negativas se repelen. Como veremos en esta sección, todos los objetos materiales están formados por partículas cargadas. Un objeto eléctricamente neutro tiene un número igual de partículas cargadas positiva y negativamente y no lleva carga neta. Si el número de cargas positivas es mayor que el número de cargas negativas, el objeto tiene una carga neta positiva. Si el número de cargas negativas excede al de las positivas, el objeto tiene una carga neta negativa. Se puede observar que cuando frotamos una sustancia contra otra, como cuando nos peinamos, se produce una carga eléctrica estática, lo que implica que el frotamiento separa algunas cargas positivas y negativas (*véase* la Figura 2.4). Además, cuando se produce una carga positiva en algún lugar, también aparece una carga negativa equivalente en otro lugar de forma que la carga se compensa.


(a)


(b)

▲ **FIGURA 2.4 Fuerzas entre objetos con carga eléctrica**
(a) Peine cargado. Si se peina en un día seco aparece una carga estática en el peine que hace que pueda atraer trozos de papel. **(b)** Los dos objetos de la izquierda llevan una carga negativa. Los objetos que tienen la misma carga se repelen entre sí. Los objetos del centro carecen de carga eléctrica y no ejercen fuerzas entre sí. Los objetos de la derecha tienen cargas opuestas, uno positiva y otro negativa, y se atraen entre sí.





▲ **FIGURA 2.5**
Efecto de un campo magnético sobre partículas cargadas
Cuando las partículas cargadas se mueven en un campo magnético de forma que su recorrido es perpendicular al campo, son desviadas por este campo. Las partículas con carga negativa, se desvían en una dirección, y las partículas con carga positiva se desvían en dirección contraria. Algunos de los fenómenos descritos en esta sección dependen de este comportamiento.

La Figura 2.5 muestra cómo se comportan las partículas cargadas cuando se mueven sometidas a la acción de un campo magnético. Son desviadas de su trayectoria rectilínea y describen una curva en un plano perpendicular al campo. Piense que el campo o región de influencia del campo magnético se representa por una serie de líneas invisibles o "líneas de fuerza" que van del polo norte al polo sur del imán.

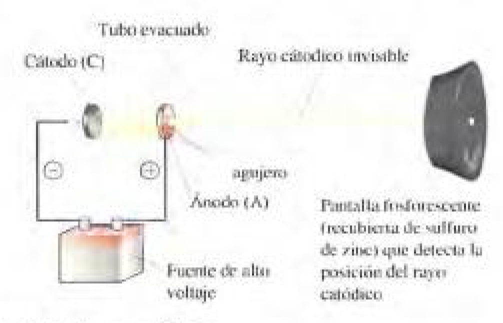
El descubrimiento de los electrones

La abreviatura para los tubos de rayos catódicos, CRT, se ha convertido en un acrónimo habitual. El CRT es el corazón de los monitores de ordenador y los aparatos de televisión. El primer tubo de rayos catódicos fue construido por Michael Faraday (1791-1867) hace 150 años aproximadamente. Al hacer pasar la electricidad a través de tubos de vidrio sometidos al vacío, Faraday descubrió los **rayos catódicos,** un tipo de radiación emitida por el polo negativo o *cátodo* que atravesaba el tubo evacuado hacia el polo positivo o *ánodo*. Posteriormente los científicos encontraron que los rayos catódicos viajan en línea recta y tienen propiedades que son independientes del material del cátodo (es decir, de si éste es hierro, platino, etc.). En la Figura 2.6 se muestra el esquema de un CRT. Los rayos catódicos producidos en el CRT, son invisibles, y sólo pueden detectarse por la luz emitida por los materiales con los que chocan. Estos materiales denominados *fosforescentes* se utilizan como pintura al final del CRT, de manera que pueda verse el recorrido de los rayos catódicos. (*Fluorescencia* es el término utilizado para describir la emisión de luz por una sustancia fosforescente cuando ésta recibe radiación energética.) Otra observación importante sobre los rayos catódicos es que son desviados por los campos eléctricos y magnéticos de la forma esperada para las partículas *cargadas negativamente* (*véase* la Figura 2.7a, b).

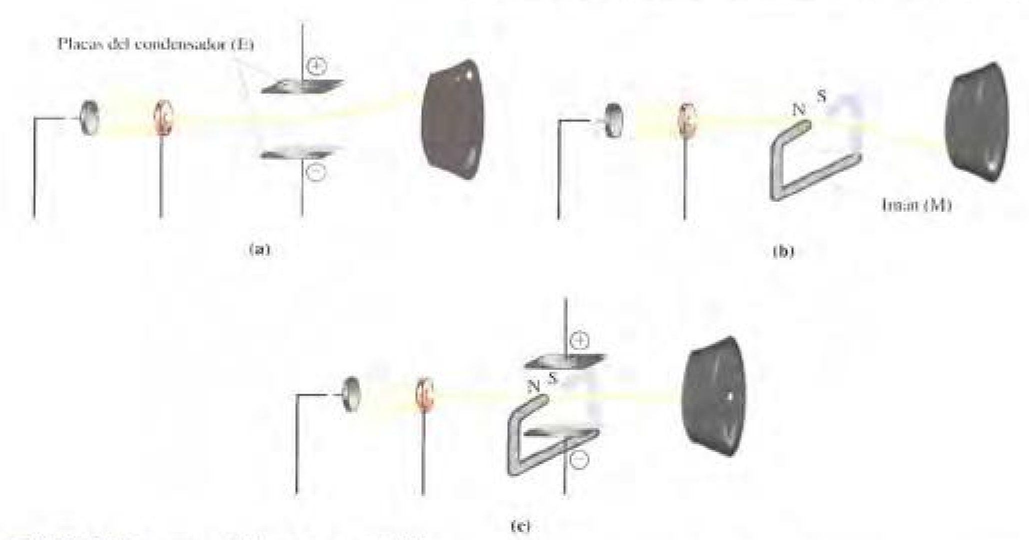
En 1897, J. J. Thomson (1856-1940) estableció la relación entre la masa (m) y la carga (e) de los rayos catódicos, es decir, m/e, mediante el método descrito en la Figura 2.7c. Thomson, también concluyó que los rayos catódicos son partículas *fundamentales* de materia, cargadas negativamente y que se encuentran en todos los átomos. (Las propiedades de los rayos catódicos son *independientes* de la composición del cátodo.) Posteriormente, a los rayos catódicos se les dio el nombre de **electrones,** término propuesto por George Stoney en 1874.

El culombio (C) es la unidad SI de carga eléctrica (*véase* también el Apéndice B). ▶

Robert Millikan (1868-1953), determinó la carga electrónica e mediante una serie de experimentos con gotas de aceite (1906-1914) descritos en la Figura 2.8. El valor de la carga electrónica aceptado actualmente, expresado con cinco cifras significativas es $-1{,}6022 \times 10^{-19}$ C. Utilizando este valor y un valor exacto de la relación masa-carga para un electrón, se obtiene que la masa de un electrón es $9{,}1094 \times 10^{-28}$ g.

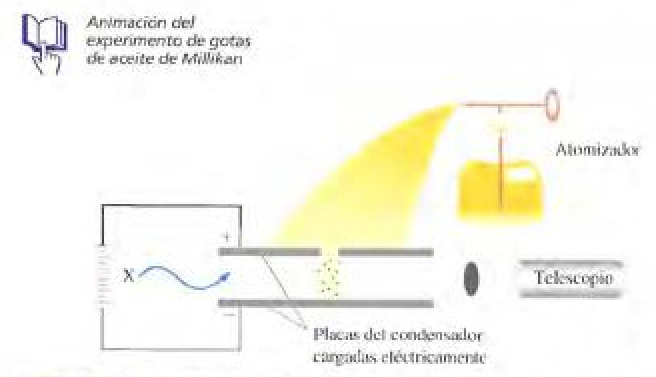


▲ **FIGURA 2.6 Un tubo de rayos catódicos**
La fuente de electricidad de alto voltaje crea una carga negativa sobre el electrodo de la izquierda (cátodo) y una carga positiva sobre el electrodo de la derecha (ánodo). Los rayos catódicos se dirigen desde el cátodo (C) hacia el ánodo (A) que está perforado para permitir el paso de un haz estrecho de rayos catódicos. Los rayos sólamente son visibles mediante el color verde fluorescente que producen sobre una pantalla recubierta de sulfuro de zinc. Son invisibles en el resto del tubo.

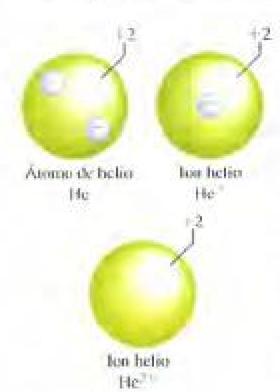


▲ **FIGURA 2.7 Los rayos catódicos y sus propiedades**
(a) Desviación de los rayos catódicos en un campo eléctrico. El haz de rayos catódicos es desviado cuando viaja de izquierda a derecha en el campo creado por las placas del condensador (E) cargadas eléctricamente. La desviación corresponde a la esperada para partículas con carga negativa. **(b)** Desviación de los rayos catódicos en un campo magnético. El haz de rayos catódicos es desviado cuando viaja de izquierda a derecha en un campo magnético (M). La desviación corresponde a la esperada para partículas con carga negativa. **(c)** Determinación de la razón masa-carga, *m/e* para los rayos catódicos. El haz de rayos catódicos choca con la pantalla al final del tubo sin desviarse si las fuerzas ejercidas sobre el haz por los campos eléctrico y magnético se contrarestan. Conociendo la intensidad del campo eléctrico y magnético, junto con otros datos, se puede obtener el valor de *m/e*. Las medidas más precisas proporcionan un valor de -5.6857×10^{-9} gramos por culombio. (Como los rayos catódicos tienen carga negativa, el signo de la relación carga-masa también es negativo.)

Animación del experimento de gotas de aceite de Millikan



▲ **FIGURA 2.8 Experimento de la gota de Millikan**
Los iones, átomos o moléculas cargadas, se producen por la acción de una radiación energética conocida como rayos X. Algunos de estos iones llegan a unirse a pequeñas gotitas de aceite, proporcionándoles una carga neta. La velocidad de caída de una gotita en el campo eléctrico entre las placas del condensador aumenta o disminuye dependiendo de la magnitud y el signo de la carga de la gota. Analizando los datos de un gran número de gotitas, Millikan concluyó que la magnitud de la carga, *q*, de una gota es un múltiplo *entero* de la carga electrónica, *e*. Es decir, $q = n\,e$ (donde $n = 1, 2, 3, ...$).



▲ **FIGURA 2.9**
El modelo atómico de budín de ciruelas
De acuerdo con este modelo, un átomo de helio tendría una nube con carga positiva +2 y dos electrones (−2). Si un átomo de helio pierde un electrón, se convierte en un átomo cargado, que se denomina ion. Este ion, denominado He^{+}, tiene una carga neta de 1+. Si el átomo de helio pierde los dos electrones, se forma el ion He^{2+}.

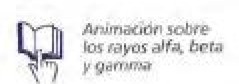
Una vez considerado el electrón como una partícula fundamental de la materia existente en todos los átomos, los físicos atómicos empezaron a especular sobre cómo estaban incorporadas estas partículas dentro de los átomos. El modelo comúnmente aceptado era el propuesto por J. J. Thompson, quien pensó que la carga positiva necesaria para contrarrestar las cargas negativas de los electrones en un átomo neutro estaba en forma de una nube difusa. Sugirió que los electrones flotaban en esta nube difusa de carga positiva, semejante a una masa de gelatina con los electrones a modo de "frutas" embebidos en ella. A este modelo se le dio el nombre de budín de ciruelas por su semejanza con un conocido postre inglés. El modelo del budín de ciruelas está representado en la Figura 2.9 para un átomo neutro y para las especies atómicas, denominadas *iones*, que tienen una carga neta.

Los rayos X y la radiactividad

La investigación de los rayos catódicos tuvo muchas consecuencias importantes. En particular, se descubrieron dos fenómenos naturales de enorme importancia teórica y práctica en el transcurso de otras investigaciones.

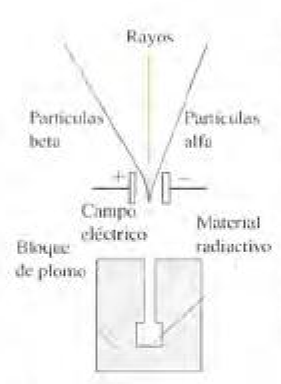
En 1895, Wilhelm Roentgen (1845-1923) observó que cuando los tubos de rayos catódicos estaban funcionando, algunos materiales *fuera* de los tubos, emitían luz o fluorescencia. Demostró que esta fluorescencia era producida por la radiación emitida por los tubos de rayos catódicos. Debido a la naturaleza desconocida de esta radiación, Roentgen acuñó el término de *rayos X*. Ahora identificamos los rayos X como una radiación electromagnética de alta energía, lo veremos en el Capítulo 9.

Antoine Henri Becquerel (1852-1908) asoció los rayos X con la fluorescencia, preguntándose si los materiales con fluorescencia natural producirían rayos X. Para responder a esta pregunta, envolvió una placa fotográfica con papel negro, colocó una moneda sobre el papel, cubrió la moneda con un material fluorescente que contenía uranio y expuso todo el conjunto a la luz solar. Cuando reveló la película, podía verse una imagen nítida de la moneda. El material fluorescente había emitido radiación (presumiblemente rayos X) que atravesó el papel e impresionó la película. En una ocasión, debido a que el cielo estaba cubierto, Becquerel colocó el conjunto del experimento dentro de un cajón durante unos días, esperando a que el tiempo mejorase. Al reanudar el experimento, Becquerel decidió sustituir la película fotográfica original, suponiendo que podía haber sido ligeramente impresionada. Sin embargo, reveló la película original y, en lugar de la imagen débil esperada, encontró una imagen muy nítida. La película había sido fuertemente impresionada. El material con contenido de uranio había emitido radiación de forma continua incluso cuando no era fluorescente. Becquerel había descubierto la **radiactividad**.



Ernest Rutherford (1871-1937) identificó dos tipos de radiación procedente de los materiales radiactivos, alfa (α) y beta (β). Las **partículas alfa** llevan dos unidades fundamentales de carga positiva y tienen la misma masa que los átomos de helio. Las partículas alfa son idénticas a los iones He^{2+}. Las **partículas beta** son partículas con carga negativa, producidas por transformaciones que ocurren dentro de los núcleos de los átomos radiactivos y tienen las mismas propiedades que los electrones. Una tercera forma de radiación que no se ve afectada por un campo eléctrico fue descubierta por Paul Villard en 1900. Esta radiación, llamada **rayos gamma** (γ), no está formada por partículas; es radiación electromagnética de energía extremadamente alta y penetrante. Estas tres formas de radiactividad se ilustran en la Figura 2.10.

A comienzos del siglo XX fueron descubiertos nuevos elementos radiactivos, principalmente por Marie y Pierre Curie. Rutherford y Frederick Soddy hicieron otro hallazgo importante: las propiedades químicas de un elemento radiactivo *cambian* a medida que se produce la desintegración radiactiva. Esta observación sugiere que la radiactividad implica cambios fundamentales a nivel *subatómico:* en la desintegración radiactiva un elemento se transforma en otro, un proceso que se llama *transmutación*.



▲ **FIGURA 2.10**
Los tres tipos de radiación producidos por los materiales radiactivos
El material radiactivo está encerrado en un bloque de plomo. Toda la radiación, excepto la que pasa a través de la abertura estrecha, es absorbida por el plomo. Cuando esta radiación emitida pasa a través de un campo eléctrico, se descompone en tres haces. Un haz permanece sin desviarse, son los rayos gamma (γ). Otro haz es atraído por la placa cargada negativamente, estas son las partículas alfa (α) cargadas positivamente. El tercer haz, de partículas beta (β) cargadas negativamente, se desvía hacia la placa positiva.

► Quizás porque encontró aburrido el estar sentado en la oscuridad contando destellos de luz en una pantalla de sulfuro de zinc, Geiger pensó en desarrollar un detector de radiación automático. El resultado fue el conocido contador Geiger.



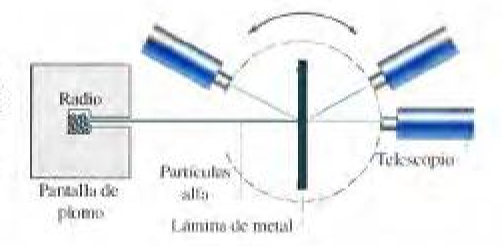
2.3 El átomo nuclear

En 1909, Rutherford y su ayudante Hans Geiger, iniciaron una línea de investigación utilizando partículas α como sondas para estudiar la estructura interna de los átomos. Basándose en el modelo de budín de ciruelas de Thomson, Rutherford esperaba que un haz de partículas α pasaría a través de láminas delgadas de materia sin desviarse pero que algunas partículas α deberían dispersarse o desviarse algo al encontrarse con electrones. Estudiando estas figuras de dispersión, esperaban sacar alguna conclusión sobre la distribución de los electrones en los átomos.

El aparato utilizado en estos estudios está representado en la Figura 2.11. Las partículas alfa se detectaban mediante los destellos de luz que producían cuando chocaban con una pantalla de sulfuro de zinc montada al final de un telescopio. Cuando Geiger y Ernst Marsden, un estudiante, bombardearon láminas muy finas de oro con partículas α, lo que observaron fue lo siguiente:

- La mayor parte de las partículas α atravesaban la lámina sin desviarse.
- Algunas partículas α se desviaban ligeramente.
- Unas pocas (alrededor de una por cada 20 000) se desviaban mucho al atravesar la lámina.
- Un número semejante no atravesó la lámina, sino que rebotó en la misma dirección por la que había llegado.

► **FIGURA 2.11**
La dispersión de partículas α por una lámina metálica.
El telescopio se mueve sobre un carril circular alrededor de una cámara en la que se ha hecho el vacío donde se encuentra la lámina metálica. La mayor parte de las partículas α pasan a través de la lámina metálica sin desviarse, pero algunas se desvían con grandes ángulos.



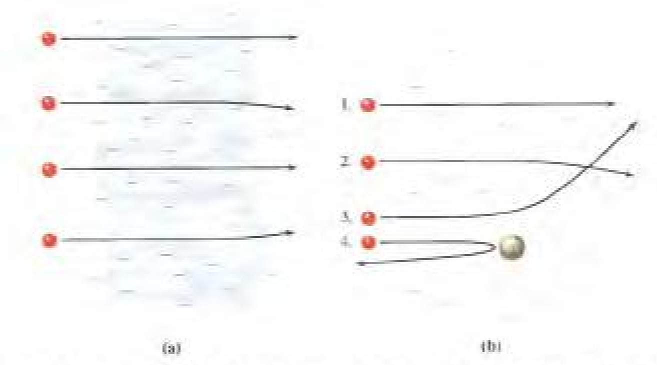
El amplio ángulo de dispersión sorprendió enormemente a Rutherford. Algunos años después comentó que esta observación fue "tan creíble como si después de haber disparado un proyectil de 15 pulgadas a un trozo de papel de seda, éste hubiera vuelto y le hubiera golpeado". No obstante, hacia 1911, Rutherford ya tenía una explicación. La basó en un modelo del átomo conocido como el *átomo nuclear*, que tiene las siguientes características:

1. La mayor parte de la masa y toda la carga positiva de un átomo está centrada en una región muy pequeña denominada el *núcleo*. *La mayor parte del átomo es un espacio vacío.*
2. La magnitud de la carga positiva es diferente para los distintos átomos y es aproximadamente la mitad del peso atómico del elemento.
3. Fuera del núcleo existen tantos electrones como unidades de carga positiva hay en el núcleo. El átomo en su conjunto es eléctricamente neutro.

La expectativa inicial de Rutherford y su explicación sobre los experimentos con partículas α se describen en la Figura 2.12.

Protones y neutrones

El átomo nuclear de Rutherford sugirió la existencia en los núcleos de los átomos de partículas fundamentales de la materia cargadas positivamente. El mismo Rutherford descubrió estas partículas denominadas **protones** en 1919, al estudiar la dispersión de las



▲ **FIGURA 2.12 Explicación de los resultados de los experimentos de dispersión de las partículas α**

(a) Las expectativas de Rutherford consistían en que las pequeñas partículas α con carga positiva, pasarían a través de la nebulosa, la nube con carga positiva del átomo de Thomson, sin desviarse apreciablemente. Algunas se desviarían ligeramente al pasar cerca de los electrones (presentes para neutralizar la carga positiva de la nube). **(b)** La explicación de Rutherford se basaba en el átomo nuclear. Con el modelo atómico basado en un núcleo pequeño y denso, cargado positivamente y con electrones extranucleares, se esperaría poder observar cuatro tipos diferentes de recorridos que realmente fueron observados:

1. recorridos en línea recta sin desviación para la mayor parte de las partículas α
2. ligeras desviaciones para las partículas α que pasan cerca de los electrones
3. grandes desviaciones para las partículas α que pasan cerca del núcleo
4. reflexiones sobre la hoja, de las partículas α que se aproximan frontalmente al núcleo.

partículas α por átomos de nitrógeno en el aire. Los protones eran liberados como resultado de colisiones entre partículas α y los núcleos de los átomos de nitrógeno. Aproximadamente en esta misma época, Rutherford predijo la existencia en el núcleo de partículas fundamentales eléctricamente neutras. En 1932, James Chadwick demostró la existencia de una nueva radiación penetrante que consistía en haces de partículas *neutras*. Estas partículas, llamadas **neutrones,** procedían de los núcleos de los átomos. Así pues, solamente hace 70 años que tenemos el modelo atómico sugerido en la Figura 2.13.

Resumen de las partículas elementales

La Tabla 2.1 presenta las cargas y masas de los protones, neutrones y electrones de dos maneras diferentes. Un electrón posee una unidad atómica de carga negativa. Un protón posee una unidad atómica de carga positiva. La **unidad de masa atómica** (descrita más ampliamente en la Sección 2.4) se define como exactamente 1/12 de la masa del átomo conocido como carbono-12 (carbono doce). Una unidad de masa atómica se expresa por la abreviatura uma, y se indica por el símbolo u. Como puede verse en la Tabla 2.1, las

TABLA 2.1 Propiedades de las tres partículas fundamentales

	Carga eléctrica		Masa	
	SI (C)	Atómica	SI (g)	Atómica (u)[a]
Protón	$+1{,}602 \times 10^{-19}$	+1	$1{,}673 \times 10^{-24}$	1,0073
Neutrón	0	0	$1{,}675 \times 10^{-24}$	1,0087
Electrón	$-1{,}602 \times 10^{-19}$	−1	$9{,}109 \times 10^{-28}$	0,0005486

[a] u es el símbolo SI para la unidad de masa atómica (abreviada uma).

masas del protón y neutrón son ligeramente mayores que 1 u. De forma comparativa, la masa de un electrón es sólo aproximadamente 1/2000 veces la masa del protón o neutrón.

El número de protones en un átomo recibe el nombre de **número atómico, o número de protones, Z.** En un átomo, que debe ser eléctricamente neutro, el número de electrones es también igual a Z. El número total de protones y neutrones en un átomo se llama **número másico, *A*.** El **número de neutrones** es $A - Z$.

Las tres partículas subatómicas consideradas en esta sección son las únicas implicadas en los fenómenos que nos interesan en este texto. Sin embargo, debe tener en cuenta que el estudio de la materia a nivel fundamental debe considerar muchas otras partículas subatómicas que son el objeto de estudio de la física de partículas elementales.

2.4 Los elementos químicos

Ahora que hemos adquirido algunas ideas fundamentales sobre la estructura atómica, podemos discutir de forma sistemática el concepto de elemento químico.

Todos los átomos de un determinado elemento tienen el mismo número atómico, Z. Es decir, todos los átomos con el mismo número de protones, son átomos del mismo elemento. Actualmente, los 115 elementos conocidos incluyen todos los números atómicos desde $Z = 1$ a 112, y $Z = 114$, 116 y 118. Cada elemento tiene un nombre y un símbolo característico. Los **símbolos químicos** son abreviaturas de una o dos letras de su nombre, normalmente en inglés. La primera letra del símbolo (pero nunca la segunda) es mayúscula; por ejemplo: carbono, C; oxígeno, O; neón, Ne; y silicio, Si. Algunos elementos conocidos desde la antigüedad tienen símbolos basados en sus nombres en latín, tales como Fe para el hierro (*ferrum*) y Pb para el plomo (*plumbum*). El elemento sodio tiene el símbolo Na, basado en el nombre en latín, del carbonato de sodio, *natrium*. El potasio tiene el símbolo K, basado en el nombre en latín, del carbonato de potasio, *kalium*. El símbolo para el tungsteno, W, está basado en el alemán, *wolfram*.

Los elementos posteriores al uranio ($Z = 92$) no se encuentran en la naturaleza, y deben ser sintetizados en aceleradores de partículas (descrito en el Capítulo 26). Los elementos con los números atómicos más altos, se han obtenido únicamente en un número limitado de ocasiones, y sólo unos pocos átomos a la vez. Han surgido controversias inevitables sobre cuál fue el equipo investigador que descubrió alguno de los nuevos elementos, y sobre si el descubrimiento tuvo lugar realmente. Sin embargo, se ha alcanzado un acuerdo internacional sobre los 109 primeros elementos y cada uno de ellos tiene ahora un nombre y un símbolo oficial.

Isótopos

Para representar la composición de cualquier átomo particular, necesitamos especificar el número de protones (p), neutrones (n), y electrones (e). Podemos hacer esto con el siguiente simbolismo

$$\begin{matrix} \text{número p + número n} \longrightarrow \\ \text{número p} \longrightarrow \end{matrix} {}^{A}_{Z}\text{E} \longleftarrow \text{símbolo del elemento} \qquad (2.1)$$

Este esquema indica que el átomo es del elemento E y que tiene un número atómico Z y un número de masa *A*. Por ejemplo, un átomo de aluminio, representado por ${}^{27}_{13}\text{Al}$ tiene 13 protones y 14 neutrones en su núcleo, y 13 electrones fuera del núcleo. (Recuerde que un átomo tiene el mismo número de electrones que de protones.)



Contrariamente a lo que Dalton pensó, ahora sabemos que los átomos de un elemento no tienen todos necesariamente la misma masa. En 1912, J. J. Thomson midió las relaciones masa-carga de los iones positivos formados en el gas neón. Encontró que aproximadamente el 91 por ciento de los átomos tenían una masa determinada y que los átomos restantes eran aproximadamente un 10 por ciento más pesados. Todos los átomos de neón tienen diez protones en su núcleo y la mayor parte de ellos, tiene además diez

neutrones. Sin embargo, unos pocos átomos de neón tienen 11 neutrones y algunos tienen 12. Podemos representar estos tres tipos diferentes de átomos de neón como

$$^{20}_{10}\text{Ne} \qquad ^{21}_{10}\text{Ne} \qquad ^{22}_{10}\text{Ne}$$

▶ Debido a que el *neón* es el único elemento con Z = 10, los símbolos ^{20}Ne, ^{21}Ne y ^{22}Ne contienen el mismo significado que $^{20}_{10}$Ne, $^{21}_{10}$Ne y $^{22}_{10}$Ne.

Todos los átomos que tienen el *mismo* número atómico (*Z*) pero *diferentes* números de masa (*A*), se llaman **isótopos.** De todos los átomos de Ne de la Tierra, el 90,51 por ciento son $^{20}_{10}$Ne. Los porcentajes de $^{21}_{10}$Ne y $^{22}_{10}$Ne son 0,27 y 9,22, respectivamente. Estos porcentajes: 90,51; 0,27 y 9,22 son los **porcentajes de abundancia natural** de los tres isótopos de neón. A veces los números de masa de los isótopos se incorporan a los nombres de los elementos, como neón-20 (léase neón veinte). El porcentaje de abundancia natural de los isótopos se da en base a su número y no a su masa. Así, de cada 10.000 átomos de Ne, 9051 son átomos de neón-20. Algunos elementos, tal como existen en la naturaleza, contienen un único tipo de átomos y por tanto no tienen isótopos naturales.* El aluminio, por ejemplo, está formado únicamente por átomos de aluminio-27.

Iones

Cuando un átomo pierde o gana electrones, la especie formada es un **ion** y lleva una carga neta. Como el electrón tiene carga negativa, cuando se añaden uno o más electrones a un átomo eléctricamente neutro, se forma un ion cargado negativamente. Al perder electrones, se produce un ion cargado positivamente. El número de protones no cambia cuando un átomo se convierte en un ion. Por ejemplo, $^{20}Ne^{+}$ y $^{22}Ne^{2+}$ son iones. El primero tiene diez protones, diez neutrones y 9 electrones. El segundo también tiene diez protones, pero tiene 12 neutrones y 8 electrones. La carga de un ion es igual al número de protones *menos* el número de electrones. Es decir

$$\text{número p + número n} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{E}^{\pm} \longleftarrow \text{número p} - \text{número e} \qquad \text{número p} \longrightarrow Z \tag{2.2}$$

Otro ejemplo es el ion $^{16}O^{2-}$. En este ion hay 8 protones (número atómico 8), 8 neutrones (número de masa − número atómico) y *10* electrones (8 − 10 = −2).

EJEMPLO 2.3

Relaciones entre el número de protones, neutrones y electrones de los átomos e iones. **(a)** Indique el número de protones, neutrones y electrones en $^{35}_{17}$Cl. **(b)** Escriba un símbolo adecuado para la especie que contiene 29 protones, 34 neutrones y 27 electrones.

Solución

Al usar el simbolismo $^{A}_{Z}$E preste especial atención a si la especie es un átomo neutro o un ion. Si es un átomo neutro, el número e = número p = *Z* (número atómico). Si la especie es un ion determine si el número de electrones es menor (ion positivo) o mayor (ion negativo) que el número de protones. Tanto si la especie es un átomo como un ion, el número de neutrones es igual a *A* − *Z*.

(a) $^{35}_{17}$Cl: Z = 17, *A* = 35, y no se indica carga: es un átomo neutro.

número p = 17 número e = 17 número n = *A* − *Z* = 35 − 17 = 18

* **Núclido o nucleido** es el término general utilizado para describir un átomo con un número atómico y un número de masa determinado. Aunque hay varios elementos con un único núclido natural, es posible obtener otros núclidos de estos elementos (isótopos) por medios artificiales (*véase* la Sección 26.3). Sin embargo, los isótopos artificiales son radiactivos. En todos los casos el número de isótopos sintéticos es varias veces superior al número de los naturales.

(b) El elemento con $Z = 29$ es el cobre (símbolo: Cu, véase la contraportada delantera). El número de masa A = número p + número n = 29 + 34 = 63. Como la especie sólo tiene 27 electrones, debe ser un ion con una carga neta = número p − número e = 29 − 27 = +2. Estaría representado por $^{63}_{29}Cu^{2+}$

Ejemplo Práctico A: Escriba un símbolo adecuado para la especie con 47 protones, 61 neutrones y 47 electrones.

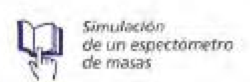
Ejemplo Práctico B: Determine el número de protones, neutrones y electrones en un ion de azufre-35 que lleva la carga 2−.

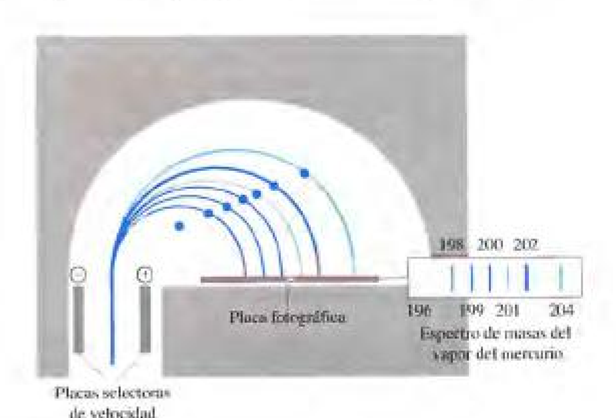
Masas isotópicas

No podemos determinar la masa de un átomo individual únicamente sumando las masas de sus partículas fundamentales. Cuando los protones y neutrones se combinan para formar un núcleo, una cantidad muy pequeña de la masa original se convierte en energía y se desprende. Pero no se puede predecir el valor de esta energía llamada energía nuclear. Por consiguiente, la determinación de las masas de átomos individuales es algo que debe hacerse *experimentalmente* de la siguiente manera: Se elige *arbitrariamente* un átomo y le asignamos una cierta masa. Por acuerdo internacional, este estándar es un átomo del isótopo carbono-12, al que se asigna una masa *exactamente* de 12 unidades de masa atómica, es decir, 12 *u*. A continuación determinamos las masas de otros átomos en relación al carbono-12. Para hacer esto utilizamos un **espectrómetro de masas.** En este dispositivo, un haz de iones gaseosos pasa a través de campos eléctricos y magnéticos y se separa en sus componentes de diferente masa. Los iones separados se enfocan a un instrumento de medida que registra su presencia y sus cantidades. La Figura 2.14 ilustra la técnica de espectroscopia de masas y la Figura 2.15 muestra un espectro de masas.

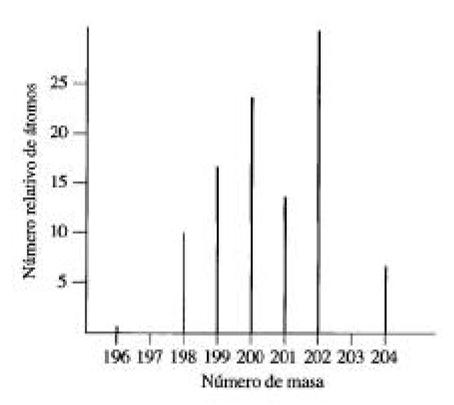
▶ Normalmente suponemos que los objetos con carga de igual signo, como los protones, se repelen unos a otros. Las fuerzas que mantienen juntos los protones y neutrones en el núcleo son mucho más fuertes que las fuerzas eléctricas ordinarias (*véase* la Sección 26.6).

▶ Esta definición también establece que una unidad de masa atómica (1 u) es *exactamente* 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12.





▲ **FIGURA 2.14 Un espectrómetro de masas**
En la parte inferior del aparato (que no se muestra), se ioniza una muestra gaseosa por bombardeo con electrones. Los iones positivos así formados, se someten a un campo eléctrico generado entre las placas selectoras de velocidad que están cargadas eléctricamente, y a un campo magnético perpendicular a la página del libro. Sólamente los iones con una determinada velocidad pasan a través de las placas y son desviados por el campo magnético según trayectorias circulares. Los iones que tienen masas distintas llegan a zonas diferentes del detector, que en el esquema es una placa fotográfica. Cuanto mayor sea el número de iones de un determinado tipo, mayor será la respuesta del detector; es decir, mayor será la intensidad de la línea sobre la placa fotográfica.



▶FIGURA 2.15 Espectro de masas del mercurio
La respuesta del detector de iones de la Figura 2.14, intensidad de las líneas en la placa fotográfica, se convierte en una escala relativa de número de átomos. Los porcentajes de abundancia natural de los isótopos de mercurio son ^{196}Hg 0,146%; ^{198}Hg, 10,02%; ^{199}Hg, 16,84%; ^{200}Hg, 23,13%; ^{201}Hg, 13,22%; ^{202}Hg, 29,80%; ^{204}Hg, 6,85%.

Aunque los números de masa son números enteros, las masas *reales* de los átomos individuales (en unidades de masa atómica, u) nunca son números *exactamente* enteros, excepto para el carbono-12. Sin embargo, tienen un valor muy próximo a los correspondientes números de masa. Esto significa que podemos esperar que la masa del oxígeno-16 tenga un valor muy próximo a 16 u. En el Ejemplo 2.4, vemos que esto es así.

EJEMPLO 2.4

Determinación de masas isotópicas por espectrometría de masas. Con los datos del espectro de masas se determina la razón entre las masas de ^{16}O y ^{12}C que es 1,33291. ¿Cuál es la masa de un átomo de ^{16}O?

Solución

La razón de las masas es ^{16}O / ^{12}C = 1,33291. La masa del átomo ^{16}O es 1,33291 veces la masa del ^{12}C.

$$\text{masa de } ^{16}O = 1{,}33291 \times 12\ u = 15{,}9949\ u$$

Ejemplo Práctico A: Mediante espectroscopia de masas, se encuentra que un átomo de ^{16}O es 1,06632 veces la masa de un átomo de ^{15}N. ¿Cuál es la masa de un átomo de ^{15}N, expresada en unidades de masa atómica?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuál es la razón de masas para $^{202}Hg/^{12}C$, si la masa isotópica del ^{202}Hg es 201,970617 u?

2.5 Masas atómicas

En una tabla de masas atómicas el valor que se encuentra para el carbono es 12,011, aunque la masa atómica estándar es *exactamente* 12. ¿Por qué existe esta diferencia? La masa atómica estándar está basada en una muestra de carbono que contiene *sólamente* átomos de carbono-12, mientras que el carbono que *existe en la naturaleza* contiene también algunos átomos de carbono-13. La existencia de estos dos isótopos es la causa de que la masa atómica *observada* sea mayor de 12. **La masa atómica (peso)*** de un elemento es la media de las masas isotópicas, *ponderada* de acuerdo a la abundancia en la naturaleza de los isótopos del elemento. En un valor medio ponderado debemos dar más importancia (dar mayor peso) a la magnitud que representa al isótopo con mayor abundancia. Puesto

▶ El carbono-14, utilizado para datar por el método del carbono radiactivo, se forma en la parte alta de la atmósfera. La cantidad de carbono-14 en la Tierra es demasiado pequeña para afectar a la masa atómica del carbono.

*Desde la época de Dalton, las masas atómicas se han llamado pesos atómicos y la mayoría de los químicos todavía siguen usando este término. Aunque lo que estamos describiendo aquí es masa no peso. Las viejas costumbres tardan en desaparecer.

RECUERDE ▶ que la abundancia es el porcentaje de abundancia dividido por 100.

que los átomos de carbono-12 son mucho más abundantes que los de carbono-13, la media ponderada debe estar mucho más próxima a 12 que a 13. Este es el resultado que se obtiene cuando se aplica la siguiente ecuación general, donde el lado derecho de la ecuación incluye un término para cada isótopo natural.

$$\begin{matrix}\text{masa at.}\\ \text{de un}\\ \text{elemento}\end{matrix} = \left(\begin{matrix}\text{abundancia}\\ \text{del isótopo}\\ (1)\end{matrix} \times \begin{matrix}\text{masa}\\ \text{del isótopo}\\ (1)\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\text{abundancia}\\ \text{del isótopo}\\ (2)\end{matrix} \times \begin{matrix}\text{masa}\\ \text{del isótopo}\\ (2)\end{matrix}\right) + \dots \quad (2.3)$$

El espectro de masas del carbono muestra que el 98,892 por ciento de los átomos de carbono son de carbono-12 con una masa de 12 u *exactamente*, y el 1,108 por ciento son de carbono-13 con una masa de 13,00335 u. En el siguiente esquema calculamos por separado la contribución de cada isótopo a la media ponderada y después, sumamos estas contribuciones como se indica en la ecuación (2.3).

$$\begin{aligned}
\begin{matrix}\text{contribución del } ^{12}\text{C}\\ \text{a la masa at.}\end{matrix} &= \begin{matrix}\text{fracción de átomos de}\\ \text{carbono que son } ^{12}\text{C}\end{matrix} &\times\ &\text{masa átomo } ^{12}\text{C} &\\
&= 0{,}98892 &\times\ &12\ \text{u} &= 11{,}867\ \text{u}\\
\begin{matrix}\text{contribución del } ^{13}\text{C}\\ \text{a la masa at.}\end{matrix} &= \begin{matrix}\text{fracción de átomos de}\\ \text{carbono que son } ^{13}\text{C}\end{matrix} &\times\ &\text{masa átomo } ^{13}\text{C} &\\
&= 0{,}01108 &\times\ &13{,}00335\ \text{u} &= 0{,}1441\ \text{u}\\
\text{masa at. del carbono} &= \text{contribución del } ^{12}\text{C} &+\ &(\text{contribución del } ^{13}\text{C}) &\\
&= 11{,}867\ \text{u} &+\ &0{,}1441\ \text{u} &\\
&= 12{,}011\ \text{u} &&&
\end{aligned}$$

Para determinar la masa atómica de un elemento que tiene tres isótopos naturales, como el potasio, hay que considerar tres contribuciones a la media ponderada, y así sucesivamente.

Los porcentajes de abundancia de los elementos en la naturaleza permanecen notablemente constantes de una muestra a otra. Por ejemplo, las proporciones de los átomos de ^{12}C y ^{13}C son las mismas en muestras de carbono puro (diamante), el gas dióxido de carbono, o una forma mineral de carbonato de calcio (calcita). Podemos tratar todos los materiales que contienen carbono como si hubiera un sólo tipo *hipotético* de átomo de carbono con una masa de 12,011 u. Esto significa que, una vez determinadas y tabuladas* las masas atómicas medias ponderadas, podemos sencillamente utilizar estos valores en los cálculos que implican masas atómicas.

A veces, lo que se necesita es tener una comprensión *cualitativa* de la relación entre las masas isotópicas, los porcentajes de abundancia natural y las masas atómicas medias ponderadas, como se ilustra en el Ejemplo 2.5. Los Ejemplos prácticos que acompañan al Ejemplo 2.5 proporcionan más aplicaciones de la Ecuación (2.3).

EJEMPLO 2.5

Comprensión del significado de masas atómicas medias ponderadas. Los dos isótopos naturales del litio, litio-6 y litio-7, tienen masas de 6,01513 y 7,01601 u, respectivamente. ¿Cuál de ellos tiene mayor abundancia natural?

Solución

En una tabla de masas atómicas, en la contracubierta delantera vemos que el valor para el litio es 6,941 u. Como este valor, una masa atómica media ponderada, está mucho más próximo a 7,01601 que a 6,01513, el litio-7 debe ser el isótopo más abundante.

* Los valores de masa atómica (peso atómico) en las tablas, se suelen escribir sin unidades, especialmente si se refieren a masas atómicas *relativas*. Esto significa sencillamente que los valores presentados están determinados con relación al valor 12 *exactamente* (en vez de 12 u) para el carbono-12. Utilizaremos la unidad de masa atómica (u) cuando nos refiramos a masas atómicas (pesos atómicos). La mayor parte de los químicos lo hace.

Ejemplo Práctico A: Los dos isótopos naturales del boro, boro-10 y boro-11, tienen masas atómicas 10,012937 u y 11,009305 u, respectivamente. ¿Cuál de ellos tiene mayor abundancia natural?

Ejemplo Práctico B: Utilice la masa atómica media ponderada de 6,941 u en la Ecuación (2.3) para determinar los porcentajes de abundancia natural del litio-6 y litio-7.

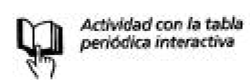
RECUERDE ▶ que la suma de las abundancias debe ser igual a la unidad.



¿Está preguntándose ...?

¿Por qué algunas masas atómicas (por ejemplo, F = 18,9984032 u) están determinadas con mucha más precisión que otras?

Existe *un único* tipo de átomo de flúor natural: flúor-19. La determinación de la masa atómica del flúor significa establecer la masa de este tipo de átomo con la mayor precisión posible. Por otro lado, el kriptón, con una masa atómica de 83,80 u, tiene *seis* isótopos naturales. Como la distribución porcentual de los isótopos del kriptón puede diferir un poco de una muestra a otra, no podemos establecer la masa atómica media ponderada del kriptón con gran precisión.



2.6 Introducción a la tabla periódica

Los científicos emplean mucho tiempo en organizar la información en patrones útiles. Sin embargo, para poder organizar la información deben tenerla, y ésta debe ser correcta. Los botánicos en el siglo XVIII tenían suficiente información sobre las plantas para organizar su campo de estudio. Sin embargo, los químicos no fueron capaces de organizar los elementos hasta un siglo después, debido a incertidumbres en las masas atómicas y debido a que varios elementos todavía no habían sido descubiertos.

Podemos distinguir un elemento de los otros mediante su conjunto particular de propiedades físicas observables. Por ejemplo, el sodio tiene una densidad baja, de 0,971 g/cm^3 y un punto de fusión bajo: 97,81 °C. Ningún otro elemento tiene la misma combinación de densidad y punto de fusión. Sin embargo el potasio también tiene una densidad baja (0,862 g/cm^3) y un punto de fusión bajo (63,65 °C), como el sodio. El sodio y el potasio se parecen también en que ambos son buenos conductores del calor y de la electricidad y ambos reaccionan violentamente con el agua desprendiendo gas hidrógeno. Por otro lado, el oro tiene una densidad de 19,32 g/cm^3 y un punto de fusión de 1064 °C, que son mucho más altos que los del sodio y potasio y no reacciona con el agua, ni siquiera con los ácidos ordinarios. Sin embargo, el oro se parece al sodio y al potasio en su capacidad de conducir el calor y la electricidad. El cloro es muy diferente al sodio, el potasio y el oro. Es un gas en condiciones ordinarias, lo que significa que el cloro sólido tiene un punto de fusión muy por debajo de la temperatura ambiente (−101 °C). Además el cloro no es conductor del calor y la electricidad.

Incluso a partir de estos limitados datos obtenemos un atisbo de esquema para la clasificación de los elementos. Si el esquema consiste en agrupar los elementos con propiedades semejantes, el sodio y el potasio deberían aparecer en el mismo grupo. Si el esquema de clasificación trata de distinguir de alguna manera entre elementos que son buenos conductores del calor y la electricidad de aquellos que no lo son, el cloro estaría separado del sodio, potasio y oro. El sistema de clasificación que buscamos es el que se muestra en la Figura 2.16 (y en la contraportada delantera) y es conocido como la **tabla periódica** de los elementos. En un capítulo posterior, describiremos cómo se organizó la tabla periódica y también aprenderemos su base teórica. Por el momento, sólo consideraremos algunas características de la tabla.

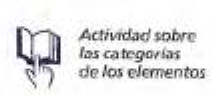
1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 †Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		114		116		118

*Serie de lantánidos	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
†Serie de actínidos	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

▲ **FIGURA 2.16 La tabla periódica de elementos**
Las masas atómicas están referidas al carbono-12. Para algunos elementos radiactivos, los números entre paréntesis son los números de masa de los isótopos más estables. Los metales se muestran en naranja, los no metales en azul y los metaloides en verde. Los gases nobles, que también son no metales, en morado.

Características de la tabla periódica

En la tabla periódica los elementos se ordenan según el número atómico creciente, empezando a la izquierda en la parte más alta y organizándose en una serie de filas horizontales. Esta organización sitúa a los elementos semejantes en **grupos** verticales o **familias**. Por ejemplo, el sodio y el potasio se encuentran juntos en un grupo denominado 1, llamado de los metales alcalinos. Es de esperar que los otros miembros del grupo, como el cesio y el rubidio, tengan propiedades semejantes a las del sodio y potasio. El cloro se encuentra en el otro extremo de la tabla en el grupo 17. Algunos de los grupos tienen nombres característicos, generalmente relacionados con una propiedad importante de los elementos del grupo. Por ejemplo, los elementos del Grupo 17 se llaman halógenos, término procedente del griego y que significa "formador de sal".



Cada elemento se ordena colocando su símbolo en el centro de un recuadro en la tabla. El número atómico del elemento (Z) se muestra encima del símbolo y la masa atómica media ponderada del elemento se muestra debajo de su símbolo. Algunas tablas periódicas proporcionan más información, como la densidad y el punto de fusión, pero el número atómico y la masa atómica son suficientes normalmente para nuestras necesidades. Los elementos con masas atómicas entre paréntesis, tales como el plutonio, Pu (244), se obtienen sintéticamente y el número mostrado es el número de masa del isótopo más estable.

También es habitual dividir los elementos en dos grandes categorías conocidas como **metales y no metales.** En la Figura 2.16 se utilizan fondos coloreados para distinguir los metales (naranja) de los no metales (azul y morado). A temperatura ambiente todos los metales son sólidos, excepto el mercurio que es un líquido. Los metales generalmente son maleables, capaces de ser estirados en láminas y dúctiles, capaces de ser estirados en hilos. Son buenos conductores del calor y la electricidad y tienen un aspecto lustroso o brillante. Los no metales generalmente tienen propiedades opuestas a los metales, tales como ser malos conductores del calor y la electricidad. Algunos de los no metales, como el nitrógeno, oxígeno y cloro, son gases a temperatura ambiente. Otros como el silicio y el azufre son sólidos frágiles. Sólo el bromo es un líquido. Veremos de nuevo los metales y no metales en el texto más adelante.

En la Figura 2.16 se destacan otras dos categorías, que son, un grupo especial de no metales, conocidos como los *gases nobles* (morado) y un grupo pequeño de elementos llamados *metaloides* (verde) porque tienen algunas propiedades metálicas y otras no metálicas.

Las filas horizontales de la tabla se llaman **períodos**. Los períodos se numeran en el extremo izquierdo de la tabla periódica en la contracubierta delantera. El primer período de la tabla consta sólo de dos elementos, hidrógeno y helio. Le siguen dos períodos de ocho elementos cada uno, del litio al neón y del sodio al argón. El cuarto y quinto período contienen 18 elementos cada uno, desde el potasio al kriptón y del rubidio al xenón. El sexto período es largo y tiene 32 miembros. Para ajustar este período a la tabla que tiene una anchura máxima de 18 miembros, sacamos 14 miembros de este período y los colocamos en la parte inferior de la tabla. Esta serie de 14 elementos se encuentra a continuación del lantano ($Z = 57$) y estos elementos se llaman **lantánidos**. El séptimo período es el último y está incompleto (algunos miembros todavía no se han descubierto) pero se sabe que será largo. También se saca una serie de 14 elementos del séptimo período y se coloca en la parte inferior de la tabla. Como los elementos de esta serie siguen al actinio ($Z = 89$), se llaman **actínidos.**

El nombre de los grupos ha sido un tema de debate entre los químicos. El sistema de numeración utilizado en el párrafo anterior es el que se ha adoptado más recientemente. Los nombres de los grupos que se utilizaron anteriormente constaban de una letra y un número, siguiendo el método adoptado por Mendeleev, el descubridor de la tabla. Como se ve en la Figura 2.16, los Grupos A 1 y 2 están separados del resto de los Grupos A (3 a 8), por los grupos B (1 a 8). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomendó el sistema de numeración sencillo 1-18 con objeto de evitar la confusión entre el sistema americano de números y letras y el utilizado en Europa, donde algunas de las denominaciones A y B estaban cambiadas. Actualmente el sistema de la IUPAC es el recomendado oficialmente por la Sociedad Química Americana (ACS) y por las sociedades químicas en otras naciones. Como ambos sistemas de numeración se encuentran en uso, se muestran ambos en la Figura 2.16 y en la tabla periódica de la contraportada delantera. Sin embargo, excepto como un recuerdo ocasional del sistema anterior, en este texto utilizaremos el sistema de numeración de la IUPAC.

Relaciones útiles que se obtienen de la tabla periódica

La tabla periódica ayuda a los químicos a describir y predecir las propiedades de los compuestos químicos y los productos de las reacciones químicas. La utilizaremos a lo largo de todo el texto como ayuda para la comprensión de los conceptos químicos. Una aplicación de la tabla que merece especial atención aquí es utilizarla para predecir las cargas más probables de los iones sencillos.

Los elementos de los grupos principales son los de los Grupos 1, 2 y 13-18. Cuando los átomos de los metales de los Grupos 1 y 2 forman iones, generalmente pierden el mismo número de electrones que el número del grupo según la IUPAC. Así, los átomos de sodio (Grupo 1) pierden un electrón y se convierten en Na^{+}, y los átomos de calcio (Grupo 2) pierden dos electrones y se convierten en Ca^{2+}. El aluminio del Grupo 13 pierde 3 electrones para formar Al^{3+} (aquí la carga es "el número del Grupo menos 10"). Los otros metales del Grupo 13 y Grupos superiores forman más de un ion posible, un tema que se tratará en el Capítulo 10.

Cuando los átomos de los no metales forman iones ganan electrones. El número de electrones ganados es normalmente 18 menos el número del Grupo de la IUPAC. Así, un átomo de O gana $18 - 16 = 2$ electrones y se convierte en O^{2-} y un átomo de Cl gana $18 - 17 = 1$ electrón y se convierte en Cl^{-}. La regla de "18 menos el número del grupo" sugiere que un átomo de Ne del Grupo 18) no gana electrones: $18 - 18 = 0$. La tendencia muy limitada de los átomos de los gases nobles a formar iones es una de las características de esta familia de elementos que consideraremos de vez en cuando.

Los elementos de los Grupos 3-12 son los **elementos de transición,** y debido a que todos ellos son metales, también se llaman **metales de transición.** Igual que los metales de los gru-

pos principales, los metales de transición forman iones positivos, pero el número de electrones perdidos no está relacionado con el número del grupo de una manera sencilla. Esto se debe principalmente a que los metales de transición son capaces de formar dos o más iones con diferente carga. Discutiremos los iones de los metales de transición con más detalle, más adelante en otros capítulos.

EJEMPLO 2.6

Descripción de relaciones basadas en la tabla periódica. Utilice la tabla periódica de la contraportada delantera e indique

- **(a)** el elemento que está en el Grupo 14 y en el cuarto período;
- **(b)** dos elementos con propiedades semejantes a las del molibdeno (Mo);
- **(c)** el ion más probable del átomo de estroncio.

Solución

- **(a)** Los elementos del cuarto período comprenden desde el K ($Z = 19$) al Kr ($Z = 36$). Los del Grupo 14 son C, Si, Ge, Sn y Pb. El único elemento que es común a este período y grupo es el Ge ($Z = 32$).
- **(b)** El molibdeno está en el Grupo 6. Otros dos miembros de este grupo que deben ser parecidos son el cromo (Cr) y el tungsteno (W).
- **(c)** El estroncio (Sr) está en el Grupo 2. Debería formar el ion Sr^{2+}.

Ejemplo Práctico A: Escriba el símbolo del ion más probable del átomo de Li, S, Ra, F, I y Al.

Ejemplo Práctico B: Clasifique cada uno de los siguientes elementos como elemento de un grupo principal o de transición. Identifique cuáles son metales, metaloides y no metales: Na, Re, S, I, Kr, Mg, U, Si, B, Al, As, H.

2.7 El concepto de mol y la constante de Avogadro

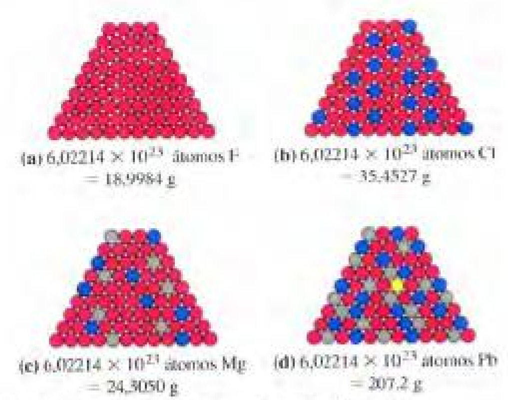
El uso más frecuente de la tabla periódica será, sin duda, para enumerar las masas atómicas. En los siguientes capítulos aprenderemos que las masas atómicas son esenciales para determinar la composición de los compuestos químicos y las cantidades de sustancia que se producen en las reacciones químicas. Sin embargo, en esta sección introducimos otro concepto que es tan fundamental como la masa atómica.

Desde la época de Dalton, los químicos han reconocido la importancia de los números relativos de los átomos, como cuando se establece que *dos* átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno se combinan para formar una molécula de agua. Sin embargo, no podemos contar físicamente los átomos de una determinada muestra, en el sentido usual del término. Debemos recurrir a otras medidas, normalmente la masa. Esto significa que necesitamos una relación entre la masa *medida* de un elemento y algún número de átomos *conocido* aunque *no se pueda contar.* Considere un ejemplo práctico de sustitución de la masa por un número determinado de artículos: si quiere colocar tablas nuevas en el suelo de una cabaña de montaña, necesita un cierto número de clavos. Sin embargo, si tiene alguna idea de lo que pesan los clavos, puede comprarlos por kilogramos.

▶ El número $6{,}02214199 \times 10^{23}$ se conoce como *número* de Avogadro. La *constante* de Avogadro es el número junto con su unidad, mol^{-1}.

La magnitud SI que describe una cantidad de sustancia relacionándola con un número de partículas de esa sustancia se denomina *mol.* Un **mol** es una cantidad de sustancia que contiene el mismo número de entidades elementales que el número de átomos de carbono-12 que hay en una cantidad de 12 g *exactamente* de carbono-12. El "número de entidades elementales (átomos, moléculas,...)" en un mol es **la constante de Avogadro, N_A.**

$$N_A = 6{,}02214199 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$


(a) $6{,}02214 \times 10^{23}$ átomos F = 18,9984 g
(b) $6{,}02214 \times 10^{23}$ átomos Cl = 35,4527 g
(c) $6{,}02214 \times 10^{23}$ átomos Mg = 24,3050 g
(d) $6{,}02214 \times 10^{23}$ átomos Pb = 207,2 g

▲ **FIGURA 2-17 Distribución de los isótopos de cuatro elementos**
(a) Solamente hay un tipo de átomos de flúor, ^{19}F (rojo). **(b)** En el cloro, el 75.77 por ciento de los átomos son de ^{35}Cl (rojo) y los restantes son de ^{37}Cl (azul). **(c)** El magnesio tiene un isótopo mayoritario, ^{24}Mg (rojo), y dos minoritarios, ^{25}Mg (gris) y ^{26}Mg (azul). **(d)** El plomo tiene cuatro isótopos naturales: ^{204}Pb (amarillo) 1,4%, ^{206}Pb (azul) 24,1%, ^{207}Pb (gris) 22,1%, y ^{208}Pb (rojo) 52,4%.

Con frecuencia redondearemos el valor de N_A a $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}, o incluso a $6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1}. La unidad mol^{-1} significa que las entidades que se cuentan son las que están presentes en un mol.

Si una sustancia contiene átomos de un sólo isótopo, podemos escribir

$$1 \text{ mol } ^{12}C = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ átomos } ^{12}C = 12{,}0000 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol } ^{16}O = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ átomos } ^{16}O = 15{,}9949 \text{ g y así sucesivamente}$$

▶ En el Ejemplo 2.4 se ha establecido la masa atómica del ^{16}O con respecto al ^{12}C.

La mayor parte de los elementos contienen mezclas de dos o más isótopos. Los átomos que se "cuentan" para tener un mol no tienen todos la misma masa. Deben considerarse las proporciones en que se encuentran en la naturaleza. Así, en 1 mol de carbono, la mayor parte de los átomos son de carbono-12, pero algunos son de carbono-13. En 1 mol de oxígeno, la mayor parte de los átomos son de oxígeno-16 pero algunos son de oxígeno-17 y otros de oxígeno-18. Como resultado

▶ La masa atómica media ponderada del carbono se calculó en la Sección 2.5.

$$1 \text{ mol de C} = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ átomos C} = 12{,}011 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de O} = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ átomos O} = 15{,}9994 \text{ g y así sucesivamente}$$

RECUERDE ▶ que la unidad de masa molar es g/mol.

Podemos establecer fácilmente la masa de un mol de átomos, llamada **masa molar**, *M*, a partir de una tabla de masas atómicas (por ejemplo 6,941 g de Li/mol de Li). En la Figura 2.17 se intenta representar la distribución de isótopos de un elemento y en la Figura 2.18 se muestra un mol de cuatro elementos comunes.

Reflexión sobre el número de Avogadro

El número de Avogadro ($6{,}022142 \times 10^{23}$) es un número enormemente grande y prácticamente inconcebible en la vida cotidiana. Suponga que estuviéramos contando guisantes en lugar de átomos. Si un guisante típico tiene un volumen aproximado de 0,1 cm^3, la pila necesaria para formar un mol de guisantes cubriría los Estados Unidos con una altura de aproximadamente 6 km (4 mi). O bien, imagine que los granos de trigo pudieran contarse a la velocidad de 100 por minuto. Una persona sería capaz de contar aproximadamente 4 mil millones de granos durante su vida. Aún más, si todas las personas actualmente en



▲ **FIGURA 2.18 Un mol de un elemento**
Los vidrios de reloj contienen un mol de átomos de cobre (izquierda) y un mol de átomos de azufre (derecha). El vaso de precipitados contiene un mol de átomos de mercurio como mercurio líquido, y el globo contiene un mol de átomos de helio en estado gaseoso.

el mundo hubieran utilizado sus vidas en contar granos de trigo no podrían alcanzar el número de Avogadro. De hecho, si todas las personas que han vivido en la Tierra hubieran utilizado sus vidas contando granos de trigo, el total todavía estaría lejos de alcanzar el número de Avogadro. (Y el número de Avogadro de granos de trigo es mucho más del trigo que se ha producido en la historia humana.) Ahora consideramos un dispositivo mucho más eficaz para contar, un ordenador personal moderno, que es capaz de contar a una velocidad próxima a mil millones de unidades por segundo. La tarea de contar el número de Avogadro le ocuparía ¡alrededor de 20 millones de años!

El número de Avogadro, obviamente, no es un número útil para contar objetos ordinarios. Por otro lado, cuando este número inconcebiblemente enorme se utiliza para contar objetos inconcebiblemente pequeños, tales como átomos y moléculas, el resultado es una cantidad de materia que está fácilmente dentro de nuestro alcance.

2.8 Utilización del concepto de mol en los cálculos

A lo largo del texto, el concepto de mol nos proporcionará factores de conversión para la resolución de problemas. En cada nueva situación, analizaremos cómo aplicar el concepto de mol. Por ahora, utilizaremos la relación entre número de átomos y el mol. Considere lo siguiente: 1 mol de S = $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de S = 32,07 g de S. Esto nos permite escribir los factores de conversión

$$\frac{1\ \text{mol S}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos S}} \quad \text{y} \quad \frac{32{,}07\ \text{g S}}{1\ \text{mol S}}$$

El Ejemplo 2.7 es quizás la aplicación más sencilla posible del concepto de mol: relacionar el número de átomos de una muestra con el número de moles de átomos. Utilizaremos estos dos factores de conversión en el Ejemplo 2.8.

RECUERDE ▶
que al resolver un problema siempre debe comprobar que se produce la cancelación de unidades. A partir de este punto no se mostrará normalmente la cancelación de unidades.

En los cálculos que necesitan la constante de *Avogadro*, los estudiantes se suelen preguntar cuándo multiplicar y cuando dividir por N_A. Una posibilidad es utilizar siempre la constante de forma que se produzca la cancelación adecuada de unidades. Otra posibilidad es pensar en función del resultado esperado. Al calcular el número de átomos, esperamos que la respuesta sea un número *muy grande* y, ciertamente, *nunca* menor que 1. Por otro lado, el número de *moles* de átomos, generalmente es un número más pequeño. A menudo será menor que 1.

EJEMPLO 2.7

Relación entre el número de moles y el número total de átomos. Se sabe que una muestra de hierro contiene 2,35 mol de Fe. ¿Cuántos átomos de hierro hay en esta muestra?

Solución

El factor de conversión que necesitamos se basa en que 1 mol de Fe $= 6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de Fe.

$$\text{átomos Fe} = 2{,}35\ \text{mol Fe} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos Fe}}{1\ \text{mol Fe}}$$

$$= 1{,}42 \times 10^{24}\ \text{átomos Fe}$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos átomos de oro hay en $5{,}07 \times 10^{-3}$ mol de Au?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos átomos de plomo-206 están presentes en $8{,}27 \times 10^{-3}$ mol de Pb? Sugerencia: ¿qué proporción de átomos de Pb son de ^{206}Pb? (*véase* la Figura 2.17)

EJEMPLO 2.8

Relación entre el número de átomos de un elemento con la cantidad en moles y la masa en gramos. **(a)** ¿Cuántos moles de azufre hay en una muestra que contiene $7{,}65 \times 10^{22}$ átomos de S? **(b)** ¿Cuál es la masa de esta muestra?

Solución

(a) Como en el Ejemplo 2.7, necesitamos la constante de Avogadro como factor de conversión, pero aquí el factor está invertido.

$$?\ \text{mol S} = 7{,}65 \times 10^{22}\ \text{átomos S} \times \frac{1\ \text{mol S}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos S}}$$

$$= 0{,}127\ \text{mol S}$$

(b) Podemos empezar con el resultado del apartado **(a)**, 0,127 mol de S, y utilizar la masa molar como factor de conversión.

$$?\ \text{g S} = 0{,}127\ \text{mol S} \times \frac{32{,}07\ \text{g S}}{1\ \text{mol S}} = 4{,}07\ \text{g S}$$

O bien, sencillamente podemos combinar las operaciones del apartado **(a)** y **(b)**.

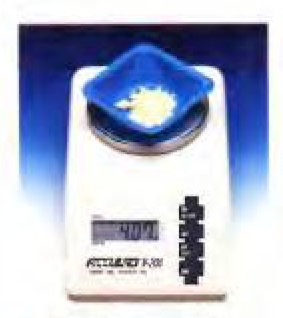
$$?\ \text{g S} = 7{,}65 \times 10^{22}\ \text{átomos S} \times \frac{1\ \text{mol S}}{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos S}} \times \frac{32{,}07\ \text{g S}}{1\ \text{mol S}}$$

$$= 4{,}07\ \text{g S}$$

La Figura 2.19 muestra cómo podemos obtener esta cantidad de azufre por pesada.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuál es la masa de $2{,}35 \times 10^{24}$ átomos de Cu?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos átomos de He están presentes en una muestra de 22,6 g de He gas?



▲ FIGURA 2.19
Medida de $7{,}65 \times 10^{22}$ átomos de S (0,127 mol de S). Ilustración del Ejemplo 2.8
La balanza se pone en cero, es decir, se tara, exactamente cuando se coloca el pesasustancias. La muestra de azufre pesa 4,07 g.

¿Está preguntándose ...?

¿Con cuántas cifras significativas debemos utilizar las masas atómicas o la constante de Avogadro?

Como regla general, para asegurar la máxima precisión permitida, las constantes físicas bien conocidas, deben llevar al menos, una cifra significativa más que las otras cantidades medidas. Por ejemplo, al calcular la masa de 0,127 moles de azufre, las respuestas 0,127 mol de S × 32,066 g de S/mol de S = 4,07 g de S o 0,127 mol de S × 32,07 g de S/mol de S = 4,07 g de S son respuestas más precisas que 0,127 mol de S × 32,1 g de S/mol de S = 4,08 g de S.



▲ **FIGURA 2.20 Esquema del cálculo en el Ejemplo 2.9**

El Ejemplo 2.9 es quizás la forma más representativa de utilizar el concepto de mol, como parte de un problema más complejo que necesita también otros factores de conversión no relacionados. Una forma de hacerlo es señalar una serie de conversiones, marcar un camino, para obtener la información deseada a partir de la información suministrada. El camino en el Ejemplo 2.9, desde mg K $\longrightarrow$ g K $\longrightarrow$ mol K $\longrightarrow$ átomos K $\longrightarrow$ átomos ^{40}K, se representa esquemáticamente en la Figura 2.20. La primera etapa requiere un factor de conversión entre unidades de masa SI que debería conocer. La segunda etapa requiere la masa molar como factor de conversión. Este número lo puede obtener a partir de la tabla de masas atómicas. En la tercera etapa necesita la constante de Avogadro, una cantidad que debe recordar. En la cuarta etapa, el factor de conversión necesario, la abundancia de ^{40}K, está relacionada con el porcentaje de abundancia natural de ^{40}K, que debe darse en el enunciado del problema.

▶ La radiactividad asociada con la leche es parte de la radiación natural de fondo a la que todos estamos expuestos y no se considera un tema preocupante.

EJEMPLO 2.9

Combinación de varios factores en un cálculo: masa molar, constante de Avogadro y porcentajes de abundancia. El potasio-40 es uno de los pocos isótopos radiactivos naturales de elementos de número atómico bajo. Su porcentaje de abundancia natural entre los isótopos de potasio es 0,012 por ciento. ¿Cuántos átomos de ^{40}K se toman al beber una taza de leche entera que contiene 371 mg de potasio?

Solución

Siguiendo el camino trazado en la Figura 2.20, convierta la masa de K en número de moles de K. Para ello utilice la masa molar de forma *inversa* a la utilizada en el Ejemplo 2.8.

$$? \text{ mol K} = 371 \text{ mg K} \times \frac{1 \text{ g K}}{1000 \text{ mg K}} \times \frac{1 \text{ mol K}}{39,10 \text{ g K}} = 9,49 \times 10^{-3} \text{ mol K}$$

Ahora convierta el número de moles de K en número de átomos de K.

$$? \text{ átomos K} = 9,49 \times 10^{-3} \text{ mol K} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ átomos K}}{1 \text{ mol K}}$$

$$= 5,71 \times 10^{21} \text{ átomos K}$$

Finalmente, utilice el porcentaje de abundancia natural de ^{40}K para formular un factor que convierta el número de átomos de potasio en número de átomos de ^{40}K.

$$? \text{ átomos } ^{40}\text{K} = 5,71 \times 10^{21} \text{ átomos K} \times \frac{0,012 \text{ átomos } ^{40}\text{K}}{100 \text{ átomos K}}$$

$$= 6,9 \times 10^{17} \text{ átomos } ^{40}\text{K}$$

Atención a... Estado natural y abundancias de los elementos



▲ El hierro es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Los compuestos de hierro dan un color característico a los suelos, como en la zona del desierto del cañón Navajo Sandstone Paria de Arizona.

¿Cuál es el elemento más abundante? Esta cuestión, aparentemente sencilla, no tiene una respuesta fácil. Si consideramos el universo entero, el hidrógeno supone aproximadamente el 90 por ciento de todos los átomos y el 75 por ciento de la masa, y el helio supone la mayor parte del resto. Si consideramos sólamente los elementos presentes en la Tierra, el hierro es probablemente el elemento más abundante. Sin embargo, la mayor parte de este hierro, se cree que está en el núcleo de la Tierra. Los elementos accesibles actualmente son los que están presentes en la atmósfera de la Tierra, los océanos y la corteza continental sólida. Las abundancias relativas de algunos elementos y los materiales comunes que contienen estos elementos se muestran en la Tabla 2.2.

No todos los elementos conocidos existen en la corteza de la Tierra. En los minerales de uranio se encuentran trazas de neptunio ($Z = 93$) y plutonio ($Z = 94$) pero a efectos prácticos, los elementos con número atómico mayor de 92 pueden producirse sólo artificialmente mediante procesos nucleares. Además, la mayor parte de los elementos no se encuentran *libres* en la naturaleza, es decir, como elementos no combinados. Sólo se encuentran libres alrededor del 20 por ciento del total. El resto de los elementos sólo se encuentra en combinación química con otros elementos.

No podemos suponer que la facilidad y el coste de la obtención de un elemento puro a partir de sus fuentes naturales están relacionados necesariamente con la abundancia relativa del elemento. El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre pero no puede obtenerse de forma tan barata como el hierro. Esto es debido en parte a que las *menas de hierro*, de-

El esquema de la resolución de un problema en varias etapas, como el de la Figura 2.20, puede servir también para ver cómo se resuelve más fácilmente, a través de una única etapa. Así, podemos escribir

$$? \text{ átomos } ^{40}\text{K} = 371 \text{ mg K} \times 1 \text{ g K}/1000 \text{ mg K} \times 1 \text{ mol K}/39{,}10 \text{ g K}$$

$$\times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos K}}{1 \text{ mol átomos K}} \times \frac{0{,}012 \text{ átomos } ^{40}\text{K}}{100 \text{ átomos K}}$$

$$= 6{,}9 \times 10^{17} \text{ átomos } ^{40}\text{K}$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos átomos de Pb están presentes en un pequeño trozo de plomo con un volumen de 0,105 cm^3? La densidad del Pb = 11,34 g/cm^3.

Ejemplo Práctico B: El isótopo radiactivo Renio-187 puede utilizarse para determinar la edad de los meteoritos. Una muestra de 0,100 mg de Re contiene $2{,}02 \times 10^{17}$ átomos de ^{187}Re. ¿Cuál es la abundancia porcentual de Renio-187 en esta muestra?

pósitos concentrados de compuestos que contienen hierro, son más comunes que las menas de aluminio. Algunos elementos cuyas abundancias porcentuales son bastante bajas, sin embargo son ampliamente utilizados debido a que sus menas son bastante comunes. Por ejemplo, este es el caso del cobre, cuya abundancia en la corteza de la Tierra solamente es del 0,005 por ciento. Por otro lado, algunos elementos son muy abundantes pero no hay menas con las características apropiadas. Estos elementos no se obtienen fácilmente, como en el caso del rubidio, el vigésimo tercer elemento más abundante.

En capítulos posteriores, describiremos la forma de obtención de los elementos a partir de sus fuentes naturales: oxígeno, nitrógeno y argón a partir de la atmósfera; hidrógeno a partir del gas natural; magnesio y bromo del agua de mar; azufre de los depósitos de agua subterránea; sodio y cloro de la sal común; y algunos metales de sus menas.

TABLA 2.2 Abundancia de los elementos en la corteza terrestre[a]

Elemento	Abundancia (%) en masa	Principales materiales que contienen el elemento
Oxígeno	49,3	Agua; sílice; silicatos; óxidos metálicos; la atmósfera
Silicio	25,8	Sílice (arena, cuarzo, ágata, pedernal); silicatos (feldespato, arcilla, mica)
Aluminio	7,6	Silicatos (arcilla, feldespato, mica); óxido (bauxita)
Hierro	4,7	Óxido (hematites, magnetita)
Calcio	3,4	Carbonato (caliza, mármol, marga); sulfato (yeso); fluoruro (fluorita); silicatos (feldespato, zeolitas)
Sodio	2,7	Cloruro (sal de roca, agua de los océanos); silicatos (feldespato, zeolitas)
Potasio	2,4	Cloruro; silicatos (feldespato, mica)
Magnesio	1,9	Carbonato; cloruro (agua de mar); sulfato (epsomita)
Hidrógeno	0,7	Óxido (agua); gas natural y petróleo; materia orgánica
Titanio	0,4	Óxido
Cloro	0,2	Sal común (sal de roca, agua de los océanos)
Fósforo	0,1	Fosfatos; materia orgánica
El resto[b]	0,8	

[a] La corteza terrestre se considera que consiste en la corteza sólida, las aguas terrestres y la atmósfera.
[b] Este apartado incluye C, N y S, todos esenciales para la vida, y elementos menos abundantes, aunque comercialmente importantes, como B, Be, Cr, Cu, F, I, Pb, Sn, y Zn.

Resumen

La química moderna comenzó con los descubrimientos del siglo XVIII que condujeron a la formulación de la ley de la conservación de la masa y la ley de la composición constante, seguidas por la teoría atómica de Dalton. Los importantes avances del siglo XIX que llevaron a la comprensión de la estructura del átomo, tuvieron lugar sin embargo en el campo de la física.

La investigación de los rayos catódicos condujo al descubrimiento del electrón, una partícula fundamental de la materia y la unidad básica de carga eléctrica negativa. Los descubrimientos de los rayos X y la radiactividad fueron una consecuencia de los estudios sobre los rayos catódicos. El descubrimiento de los isótopos y el desarrollo de la espectrometría de masas moderna también tienen sus orígenes en la investigación sobre los rayos catódicos. Los estudios sobre dispersión de partículas α por láminas delgadas de metales condujeron al concepto de átomo nuclear. El descubrimiento posterior del protón y neutrón hizo posible una descripción más completa del núcleo atómico.

Asignando una masa de 12 u *exactamente* a un átomo de carbono-12, se pueden establecer las masas de otros átomos, mediante espectrometría de masas. A partir de las masas de los diferentes isótopos de un elemento y su porcentaje de abundancia natural, puede determinarse la masa (peso) atómica media ponderada de un elemento. Estos valores son las medias ponderadas que se encuentran en las tablas de masas (pesos) atómicas.

La tabla periódica es una lista de los elementos organizados en filas horizontales (periodos) y columnas verticales (grupos) de acuerdo con su número atómico. Cada grupo de la tabla consta de elementos con propiedades físicas y químicas semejantes. La tabla periódica también puede subdividirse en categorías más amplias de elementos: metales, no metales, metaloides y gases nobles. La tabla periódica tiene muchos usos que se examinarán a lo largo del libro. En este capítulo se resalta la utilización de la tabla como una lista de masas atómicas y como ayuda en la escritura de símbolos para los iones sencillos.

La constante de Avogadro, $N_A = 6{,}02214 \times 10^{23}\ mol^{-1}$ representa el número de átomos de carbono-12 que hay en 12 g *exactamente* de carbono-12. De forma general, es el número de entidades elementales, por ejemplo, átomos o moléculas, presentes en un mol de sustancia. La masa de un mol de átomos de un elemento se denomina masa molar. La masa molar y la constante de Avogadro se utilizan en una gran variedad de cálculos en los que intervienen la masa, cantidad (en moles), y número de átomos en una muestra de un elemento.

Ejemplo de recapitulación

Una bola de acero inoxidable posee un radio de 6,35 mm y una densidad de 7,75 g/cm^3. El hierro es el principal elemento en el acero y el carbono es un elemento minoritario clave. Dicha bola contiene 0,25 por ciento de carbono en masa.

Dado que el porcentaje de abundancia natural del ^{13}C es 1,108 por ciento, ¿cuántos átomos de ^{13}C están presentes en dicha bola?

1. *Determine el volumen de la bola en centímetros cúbicos.* La fórmula para el volumen (V) de una esfera es $V = 4/3\pi r^3$. Para obtener el volumen en cm^3, el radio (r) debe expresarse en centímetros.

$$V = \frac{4\pi}{3}\left[6{,}35\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{cm}}{10\ \text{mm}}\right]^3 = 1{,}07\ \text{cm}^3$$

2. *Determine la masa de carbono presente.* Utilice la densidad del acero y el volumen de la bola para calcular su masa. Utilice el porcentaje de carbono en el acero para obtener la masa de carbono a partir de la masa de acero.

$$?\ \text{g C} = 1{,}07\ \text{cm}^3 \times \frac{7{,}75\ \text{g acero}}{1\ \text{cm}^3\ \text{acero}} \times \frac{0{,}25\ \text{g C}}{100\ \text{g acero}} = 0{,}021\ \text{g C}$$

3. *Determine el número total de átomos de carbono presentes.* Utilice la masa molar para convertir la masa de carbono en la cantidad de carbono expresada en moles. Utilice la constante de Avogadro para establecer el número de átomos de carbono

$$?\ \text{átomos C} = 0{,}021\ \text{g C} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}011\ \text{g C}} \times \frac{6{,}02 \times 10^{23}\ \text{átomos C}}{1\ \text{mol C}} = 1{,}1 \times 10^{21}\ \text{átomos C}$$

4. *Determine el número de átomos de* ^{13}C. El porcentaje de abundancia natural conduce al factor de conversión: 1,108 átomos de ^{13}C/100 átomos de C. Multiplique el resultado de la etapa 3 por este factor.

$$?\ \text{átomos}\ ^{13}\text{C} = 1{,}1 \times 10^{21}\ \text{átomos C} \times \frac{1{,}108\ \text{átomos}\ ^{13}\text{C}}{100\ \text{átomos C}} = 1{,}2 \times 10^{19}\ \text{átomos}\ ^{13}\text{C}$$

Términos clave

actínidos (2.6)
constante de Avogadro, N_A (2.7)
electrón (2.2)
elementos de los grupos principales (2.6)
elementos de transición (metales de transición) (2.6)
espectrómetro de masas (2.4)
familia (2.6)
grupo (2.6)
ion (2.4)
isótopo (2.4)
lantánidos (2.6)
ley de conservación de la masa (2.1)
ley de las proporciones múltiples (2.1)
ley de la composición constante (proporciones definidas) (2.1)
masa (peso) atómica (2.5)
masa molar, M (2.7)
metales (2.6)
mol (2.7)
núclido (2.4)
número atómico (número de protones), Z (2.3)
número de masa, A (2.3)
número de neutrones (2.3)
neutrón (2.3)
no metales (2.6)
partícula β (2.2)
partícula α (2.2)
período (2.6)
porcentaje de abundancia natural (2.4)
protón (2.3)
radiactividad (2.2)
rayos gamma (γ) (2.2)
rayos catódicos (2.2)
símbolo químico (2.4)
tabla periódica (2.6)
unidad de masa atómica (u) (2.3)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** $^{4}_{2}E$; **(b)** partícula β; **(c)** isótopo; **(d)** ^{16}O; (e) masa molar.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas: **(a)** ley de conservación de la masa ; **(b)** átomo nuclear de Rutherford; **(c)** masa atómica media ponderada; **(d)** radiactividad.

3. Explique las diferencias importantes entre cada uno de los siguientes pares de términos: **(a)** rayos catódicos y rayos X; **(b)** protones y neutrones; **(c)** carga nuclear y carga iónica; **(d)** período y grupo de la tabla periódica; **(e)** metal y no metal; **(f)** constante de Avogadro y el mol.

4. Una muestra de 0,406 g de magnesio reacciona con oxígeno, obteniéndose 0,674 g de óxido de magnesio como único producto. ¿Qué masa de oxígeno se consumió en la reacción?

5. Una muestra de 1,205 g de potasio reacciona con 6,815 g de cloro obteniéndose cloruro de potasio como único producto. Después de la reacción quedan 3,300 g de cloro sin reaccionar. ¿Qué masa de cloruro de potasio se formó?

6. Cuando se quema una muestra de azufre puro no se obtiene un residuo sólido. ¿Cómo puede estar de acuerdo esta observación con la ley de conservación de la masa?

7. Si los átomos de sodio y cloro se combinan en proporciones 1:1 en el cloruro de sodio ¿cuál debe ser el porcentaje en masa de sodio en este compuesto?
(*Sugerencia:* utilice las masas atómicas del Na y Cl.)

8. En el Ejemplo 2.2, se estableció que la proporción de magnesio en el óxido de magnesio era 0,100 g de magnesio/0,166 g de óxido de magnesio.
(a) ¿Cuál es la proporción de oxígeno en el óxido de magnesio?
(b) ¿Cuál es la proporción oxígeno/magnesio (es decir, g de O/g de Mg) en el óxido de magnesio?
(c) ¿Cuál es el porcentaje en masa de magnesio en el óxido de magnesio?

9. Tres muestras de carbono puro de 3,62; 5,91 y 7,07 g de peso, se quemaron en un exceso de aire. Las masas de dióxido de carbono obtenidas, el único producto en cada caso, fueron 13,26; 21,66 y 25,91 g, respectivamente.
(a) ¿Establecen estos datos que el dióxido de carbono tiene una composición fija?
(b) ¿Cuál es la composición del dióxido de carbono, expresada en porcentaje de carbono y porcentaje de oxígeno en masa?

10. El azufre forma dos compuestos con el oxígeno. En el primer compuesto 1,000 g de azufre se combina con 0,998 g de oxígeno y en el segundo, 1,000 g de azufre se combina con 1,497 g de oxígeno. Demuestre que estos resultados son consistentes con la ley de Dalton de las proporciones múltiples.

11. El fósforo forma dos compuestos con el cloro. En el primer compuesto 1,000 g de fósforo se combina con 3,433 g de cloro y en el segundo, 2,500 g de fósforo se combinan con 14,308 g de cloro. Demuestre que estos resultados son consistentes con la ley de Dalton de las proporciones múltiples.

12. Cuando reaccionan 4,15 g de magnesio y 82,6 g de bromo, encontramos que (1) se ha utilizado todo el magnesio, (2) queda algo de bromo sin reaccionar, y (3) el único producto es el bromuro de magnesio. Con esta información únicamente, ¿es posible deducir la masa del bromuro de magnesio obtenido? Justifique la respuesta.

13. Complete la siguiente tabla. ¿Qué información mínima se necesita para caracterizar completamente un átomo o ion? (Observe que no pueden completarse todas las filas.)

Nombre	Símbolo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones	Número de masa
Sodio	$^{23}_{11}Na$	11	11	12	23
Silicio	—	—	—	14	—
—	—	37	—	—	85
—	^{40}K	—	—	—	—
—	—	—	33	42	—
—	$^{20}Ne^{2+}$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	80
—	—	—	—	126	—

14. Clasifique las siguientes especies en orden creciente de **(a)** número de electrones; **(b)** número de neutrones; **(c)** masa: $^{112}_{50}Sn$ $^{40}_{18}Ar$ $^{122}_{52}Te$ $^{59}_{29}Cu$ $^{120}_{48}Cd$ $^{58}_{27}Co$ $^{39}_{19}K$

15. Los siguientes isótopos radiactivos tienen aplicaciones en medicina. Escriba sus símbolos en forma de $^{A}_{Z}E$. **(a)** cobalto-60; **(b)** fósforo-32; **(c)** iodo-131; **(d)** azufre-35.

16. Exprese el porcentaje de partículas fundamentales del núcleo que son neutrones, para el núclido $^{135}_{56}Ba$

17. El iridio tiene *dos* isótopos principales (masa atómica = 192,22 u). Uno de ellos, ^{191}Ir, tiene una masa de 190,9609 u. ¿Cuál de los siguientes isótopos es el segundo: ^{190}Ir, ^{192}Ir, ^{193}Ir? Justifique la respuesta.

18. Un isótopo con número de masa 38 tiene dos neutrones más que protones. ¿De qué elemento se trata?

19. Los siguientes datos sobre masas isotópicas se dan en un manual de datos. ¿Cuál es la razón entre cada una de estas masas y la del $^{12}_{6}C$? **(a)** $^{35}_{17}Cl$, 34,96885 u; **(b)** $^{26}_{12}Mg$, 25,98259 u; **(c)** $^{222}_{86}Rn$, 222,0175 u.

20. Mediante un espectrómetro de masas se obtuvieron los siguientes cocientes de masas: $^{19}_{9}F/^{12}_{6}C$ = 1,5832; $^{35}_{17}Cl/^{19}_{9}F$ = 1,8406; $^{81}_{35}Br/^{35}_{17}Cl$ = 2,3140. Calcule la masa de un átomo $^{81}_{35}Br$ en unidades de masa atómica.
(*Sugerencia:* ¿cuál es la masa de un átomo de ^{12}C?)

21. En el argón que se encuentra en la naturaleza, el 99,600 por ciento de los átomos son de $^{40}_{18}Ar$ con una masa de 39,9624 u; el 0,337 por ciento, $^{36}_{18}Ar$ con una masa de 35,96755 u; y el 0,063 por ciento, $^{38}_{18}Ar$ con una masa de 37,96272 u. Calcule la masa atómica media ponderada del argón que se encuentra en la naturaleza.

22. Utilice la tabla periódica de la contraportada delantera e identifique
(a) un elemento que está en el Grupo 13 y el quinto periodo;
(b) un elemento semejante al S y otro que no lo sea;
(c) el metal alcalino del sexto período;
(d) el halógeno del quinto período;
(e) un elemento con número atómico mayor de 50 con propiedades semejantes al elemento con número atómico 18;
(f) el número del grupo del elemento E que forma un ion E^{3-};
(g) un elemento M que pueda formar el ion M^{2+}.

23. Suponiendo que el séptimo periodo de la tabla periódica tuviese 32 elementos, ¿cuál sería el número atómico del gas noble que sigue al radón (Rn)? ¿y el del metal alcalino que sigue al francio (Fr)?

24. ¿Cuál es el número total de átomos en cada una de las siguientes muestras? **(a)** 12,7 mol de Ca; **(b)** 0,00361 mol de Ne; **(c)** $1,8 \times 10^{-12}$ mol de Pu.

25. Calcule las cantidades correspondientes a:
(a) el número de moles representado por $2,18 \times 10^{26}$ átomos de Fe;
(b) la masa, en gramos, de 7,71 mol de Kr;
(c) la masa, en mg, de una muestra que contiene $6,15 \times 10^{19}$ átomos de Au;
(d) el número de átomos que hay en 112 cm^3 de Fe (d = 7,86 g/cm^3).

26. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de las siguientes cantidades contiene el mayor número de átomos; $6,02 \times 10^{23}$ átomos de Ni, 25,0 g de nitrógeno, 52,0 g de Cr, 10,0 cm^3 de Fe (d = 7,86 g/cm^3). Justifique la respuesta.

27. ¿Cuántos átomos de ^{204}Pb están presentes en una pieza de plomo que pesa 215 mg? El porcentaje de abundancia natural del ^{204}Pb es 1,4 por ciento.

28. Una determinada aleación de plomo-cadmio tiene 8,0 por ciento en masa de cadmio. ¿Qué masa de esta aleación, en gramos, debe pesarse para obtener una muestra que contenga $6,50 \times 10^{23}$ átomos de Cd?

Ejercicios

Ley de conservación de la masa

29. Cuando un objeto de hierro se oxida, su masa aumenta. Cuando una cerilla arde, su masa disminuye. ¿Están estas observaciones en contra de la ley de conservación de la masa? Justifique la respuesta.

30. Cuando una cinta de metal magnesio se quema en el aire (*véase* la Figura 2.1), se obtiene un polvo blanco que pesa más que el metal original. Cuando una cinta de magnesio se quema en un matraz para reacciones de fotólisis, el matraz pesa lo mismo antes y después de la reacción. Explique la diferencia entre estas observaciones.

31. Cuando se calienta mucho una mezcla sólida de 10,500 g de hidróxido de calcio y 11,125 g de cloruro de amonio, se desprenden productos gaseosos y queda un residuo sólido de 14,336 g. Los gases se pasan a través de 62,316 g de agua y la masa de la disolución resultante es 69,605 g. Dentro de los límites del error experimental, explique si estos datos están de acuerdo con la ley de conservación de la masa.

32. Dentro de los límites del error experimental, justifique que se cumple la ley de conservación de la masa en el siguiente experimento: se disolvieron 10,00 g de carbonato de calcio (encontrado en la piedra caliza) en 100,0 mL de ácido clorhídrico (d = 1,148 g/mL). Los productos fueron 120,40 g de disolución, una mezcla de ácido clorhídrico y cloruro de calcio, y 2,22 L del gas dióxido de carbono (d = 1,9769 g/L).

Ley de la composición constante

33. En un experimento, 2,18 g de sodio reaccionaron con 16,12 g de cloro. Todo el sodio desapareció y se obtuvieron 5,54 g de la sal cloruro de sodio. En un segundo experimento, 2,10 g de cloro reaccionaron con 10,00 g de sodio. Todo el cloro desapareció y se obtuvieron 3,46 g de cloruro de sodio. Demuestre que estos resultados están de acuerdo con la ley de la composición constante.

34. Cuando 3,06 g de hidrógeno reaccionaron con un exceso de oxígeno, se formaron 27,35 g de agua. En un segundo experimento, se descompuso una muestra de agua por electrólisis, produciéndose 1,45 g de hidrógeno y 11,51 g de oxígeno. ¿Son consistentes estos resultados con la ley de la composición constante? Demuéstrelo.

35. En un experimento, se quemaron 0,312 g de azufre y se obtuvieron 0,623 g de dióxido de azufre como único producto de reacción. En un segundo experimento, se obtuvieron 0,842 g de dióxido de azufre. ¿Qué masa de azufre se ha tenido que quemar en el segundo experimento?

36. En un experimento, la reacción entre 1,00 g de mercurio y un exceso de azufre produjo 1,16 g de un sulfuro de mercurio como único producto. En un segundo experimento, se obtuvo el mismo sulfuro de mercurio al reaccionar 1,50 g de mercurio y 1,00 g de azufre. **(a)** ¿Qué masa de sulfuro de mercurio se obtuvo en el segundo experimento?
(b) ¿Qué masa y de qué elemento, mercurio o azufre, quedó *sin reaccionar* en el segundo experimento?

Ley de las proporciones múltiples

37. Los siguientes datos se obtuvieron para compuestos de nitrógeno e hidrógeno

Compuesto	Masa de Nitrógeno (g)	Masa de Hidrógeno (g)
A	0,500	0,108
B	1,000	0,0720
C	0,750	0,108

(a) Demuestre que estos datos son consistentes con la ley de las proporciones múltiples.
(b) Si la fórmula del compuesto B es N_2H_2, ¿cuáles son las fórmulas de los compuestos A y C?

38. Los siguientes datos se obtuvieron para compuestos de iodo y flúor

Compuesto	Masa de iodo (g)	Masa de flúor (g)
A	1,000	0,1497
B	0,500	0,2246
C	0,750	0,5614
D	1,000	1,0480

(a) Demuestre que estos datos son consistentes con la ley de las proporciones múltiples.
(b) Si la fórmula del compuesto A es IF, ¿cuáles son las fórmulas de los compuestos B, C y D?

39. El cobre forma dos óxidos. Un óxido tiene 20 por ciento en masa de oxígeno. El segundo óxido tiene un porcentaje de oxígeno menor que el primero. ¿Cuál es el porcentaje probable de oxígeno en el segundo óxido?

40. Los dos óxidos del carbono descritos en la Figura 2.3 son CO y CO_2. Otro óxido de carbono contiene 1,106 g de oxígeno en una muestra de 2,350 g. ¿Cuál es la razón de átomos de carbono y oxígeno que se combinan en las moléculas de este tercer óxido? Justifique la respuesta.

Partículas fundamentales

41. Indique la evidencia que estableció de forma más convincente que los electrones son partículas fundamentales de la materia.

42. ¿Por qué no pudieron utilizarse los mismos métodos para aislar y detectar neutrones que los que se habían utilizado para caracterizar los electrones?

Cargas fundamentales y relaciones masa-carga

43. Las siguientes observaciones se hicieron para una serie de 5 gotas de aceite en un experimento semejante al de Millikan (*véase* la Figura 2.8). La gota 1 tenía una carga de $1{,}28 \times 10^{-18}$ C; las gotas 2 y 3 tenía cada una, 1/2 de la carga de la gota 1; la gota 4 tenía 1/8 de la carga de la gota 1; la gota 5 tenía una carga cuatro veces la de la gota 1. ¿Son estos datos consistentes con el valor de la carga electrónica dada en el texto? ¿Pudo Millikan haber obtenido la carga del electrón a partir de esta serie de datos? Explíquelo.

44. En un experimento semejante al descrito en el Ejercicio 43, la gota 1 tenía una carga de $6{,}41 \times 10^{-19}$ C; la gota 2 tenía 1/2 de la carga de la gota 1; la gota 3 tenía dos veces la carga de la gota 1; la gota 4 tenía una carga de $1{,}44 \times 10^{-18}$ C; y la gota 5 tenía 1/3 de la carga de la gota 4. ¿Son estos datos consistentes con el valor de la carga electrónica dada en el texto? ¿Pudo Millikan haber obtenido la carga del electrón a partir de esta serie de datos? Explíquelo.

45. Utilice los datos de la Tabla 2.1 para comprobar las siguientes proposiciones.
(a) La masa de los electrones es aproximadamente 1/2000 veces la de los átomos de H.
(b) La relación masa-carga, *m/e*, para los iones positivos, es considerablemente mayor que para los electrones.

46. Calcule el valor aproximado de la relación, masa-carga, *m/e*, en culombios por gramo, para los iones ${}^{127}_{53}I^-$ y ${}^{32}_{16}S^{2-}$. ¿Por qué estos valores son sólo aproximados?

Número atómico, número de masa e isótopos

47. Para el átomo de ${}^{108}Pd$, cuya masa es 107,90389 u, calcule
(a) el número de protones, neutrones y electrones en el átomo;
(b) la razón entre la masa de este átomo y la de un átomo de ${}^{12}_{6}C$.

48. Para el ion ${}^{226}Ra^{2+}$, cuya masa es 228,030 u, calcule
(a) el número de protones, neutrones y electrones en el átomo;
(b) la razón entre la masa de este átomo y la de un átomo de ${}^{16}_{8}O$ (*véase* el Ejemplo 2.4).

49. Un isótopo de plata tiene una masa que es 6,68374 veces la del oxígeno-16. ¿Cuál es la masa, en u, de este isótopo? (*véase* el Ejemplo 2.4).

50. La relación de las masas de los dos isótopos naturales del indio es 1,0177:1. El más pesado de los dos isótopos tiene 7,1838 veces la masa del ${}^{16}O$. ¿Cuáles son las masas, en u, de los dos isótopos? (*véase* el Ejemplo 2.4).

51. ¿Cuál de las siguientes especies: ${}^{24}Mg^{2+}$, ${}^{47}Cr$, ${}^{60}Co^{3+}$, ${}^{35}Cl^-$, ${}^{120}Sn^{2+}$, ${}^{226}Th$, ${}^{90}Sr$
(a) tiene igual número de protones que de neutrones?
(b) tiene protones que contribuyen más del 50 por ciento a la masa?
(c) tiene el 50 por ciento más de neutrones que de protones?

52. Dadas las mismas especies que en el Ejercicio 51, ¿cuál
(a) tiene igual número de neutrones y electrones?
(b) tiene protones, neutrones y electrones en la proporción 9:11:8?
(c) tiene un número de neutrones igual al número de protones más la mitad del número de electrones?

Unidades de masa atómica, masas atómicas

53. La masa de un átomo de carbono-12 se toma *exactamente* como 12 u. ¿Es probable que haya algún otro átomo con un número de masa entero *exacto*, expresado en u? Explíquelo.

54. ¿Qué proposición es probablemente cierta en relación a las masas de átomos de cobre *individuales:* que *todos*, *alguno* o *ninguno* tienen una masa de 63,546 u? Explíquelo.

55. Hay *tres* isótopos naturales de magnesio. Sus masas y sus porcentajes de abundancia en la naturaleza son 23,985042 u, 78,99 por ciento; 24,985837 u, 10,00 por ciento; y 25,982593 u, 11,01 por ciento. Calcule la masa atómica media ponderada del magnesio.

56. El cromo tiene *cuatro* isótopos naturales. Sus masas y porcentajes de abundancia natural son 49,9461 u, 4,35 por ciento; 51,9405 u, 83,79 por ciento; 52,9407 u, 9,50 por ciento; y 53,9389 u, 2,36 por ciento. Calcule la masa atómica media ponderada del cromo.

57. Las abundancias de los *dos* isótopos naturales de la plata son: ^{107}Ag, 51,84 por ciento; ^{109}Ag, 48,16 por ciento. La masa de ^{107}Ag es 106,905092 u. ¿Cuál es la masa de ^{109}Ag?

58. El bromo tiene *dos* isótopos naturales. Uno de ellos, el bromo-79, tiene una masa de 78,918336 u y una abundancia natural de 50,69 por cierto. ¿Cuál debe ser la masa y el porcentaje de abundancia natural del otro isótopo, bromo-81?

59. Los tres isótopos naturales del potasio son: ^{39}K, 38,963707 u; ^{40}K, 39,963999 u; y ^{41}K. Los porcentajes de abundancia natural del ^{39}K y ^{41}K son 93,2581 por ciento y 6,7302 por ciento, respectivamente. Calcule la masa isotópica del ^{41}K.

60. ¿Cuáles son los porcentajes de abundancia natural de los dos isótopos naturales del boro, ^{10}B y ^{11}B? Las masas de estos isótopos son 10,012937 u y 11,009305 u, respectivamente.

Espectrometria de masas

61. El espectro de masas del germanio presentó picos para los números de masa 70; 72; 73; 74 y 76, con alturas relativas de 20,5; 27,4; 7,8; 36,5 y 7,8 respectivamente.
(a) Haga un esquema de este espectro de masas, semejante al de la Figura 2.15.
(b) Estime la masa atómica media ponderada del germanio y explique por qué este resultado es correcto sólo aproximadamente.

62. Los átomos de hidrógeno y cloro reaccionan para formar moléculas diatómicas en la razón 1:1, es decir HCl. Las abundancias naturales de los isótopos de cloro son 75,77 por ciento de ^{35}Cl y 24,23 por ciento de ^{37}Cl. Las abundancias naturales de ^{2}H y ^{3}H son 0,015 por ciento y menos de 0,001 por ciento, respectivamente.
(a) ¿Cuántas moléculas de HCl diferentes son posibles y cuáles son sus números de masa, es decir, la suma de los números de masa de los átomos de H y Cl?
(b) ¿Cuál es la más abundante de las moléculas posibles de HCl? ¿Cuál es la segunda más abundante?

La constante de Avogadro y el mol

63. Calcule
(a) el número de moles de Rb en una muestra de 167,0 g del metal rubidio;
(b) el número de átomos de Fe en 363,2 kg de hierro;
(c) la masa de una muestra de un billón ($1,0 \times 10^{12}$) de átomos de plata metálica;
(d) la masa de un átomo de flúor.

64. Calcule
(a) el número de átomos de Ar en una muestra de 5,25 mg de argón;
(b) la masa molar, M, de un elemento si la masa de una muestra de $2,80 \times 10^{22}$ átomos de este elemento es 4,24 g;
(c) la masa de una muestra de aluminio que contiene el mismo número de átomos que 35,55 g de zinc.

65. ¿Cuántos átomos de Ag hay en una joya de plata de ley que pesa 38,7 g? La plata de ley contiene 92,5 por ciento en masa de Ag.

66. ¿Cuál es el número total de átomos que hay en una muestra de 75,0 cm^3 de soldadura de fontanero, una aleación que contiene 67 por ciento de Pb y 33 por ciento de Sn en masa y tiene una densidad de 9,4 g/cm^3?

67. Los expertos médicos generalmente creen que un nivel de 30 μg de Pb por decilitro de sangre supone un riesgo importante para la salud (1 dL = 0,1 L). Exprese este nivel **(a)** en unidades de mol de Pb/L de sangre; **(b)** en número de átomos de Pb por mililitro de sangre.

68. Durante un período de gran contaminación del aire se observó que la concentración de plomo en el aire era 3,01 μg de Pb/m^3. ¿Cuántos átomos de Pb habría en una muestra de 0,500-L de este aire, volumen que representa la capacidad pulmonar aproximada de un adulto?

69. ¿Cuántos átomos hay en un alambre de cobre de calibre 20 de 1,00 m de longitud? Un alambre de calibre 20 tiene un diámetro de 0,03196 pulgadas y la densidad del cobre es 8,92g/cm^3.

70. Sin hacer cálculos detallados, determine cuál de las siguientes muestras tiene mayor número de átomos: **(a)** un cubo de hierro de 10,0 cm de arista (d = 7,86 g/cm^3); **(b)** 1,00 kg de hidrógeno contenido en un globo de 10,000 L; **(c)** un montón de azufre de 20,0 kg de peso; **(d)** una muestra de 76 libras de mercurio líquido (d = 13,5 g/mL).

Ejercicios avanzados y de recapitulación

71. Se prepara una disolución disolviendo 2,50 g de clorato de potasio (sustancia utilizada en fuegos artificiales y bengalas) en 100,0 mL de agua a 40 °C. Al enfriar la disolución a 20 °C, se observó que el volumen continuaba siendo 100,0 mL pero parte del clorato de potasio había cristalizado, depositándose como sólido. A 40 °C la densidad del agua es 0,9922 g/mL, y a 20 °C, la disolución de clorato de potasio tenía una densidad de 1,0085 g/mL.
(a) Estime la masa de clorato de potasio cristalizada con una precisión de dos cifras significativas.
(b) ¿Por qué no puede darse la respuesta de (a) con más precisión?

72. William Prout (1815) propuso que todos los átomos se componen de átomos de hidrógeno, sugiriendo que todos los elementos deberían tener masas atómicas enteras basadas en la masa atómica de 1 para el hidrógeno. Esta hipótesis pareció desacreditarse con el descubrimiento de masas atómicas, tales como 24,3 u para el magnesio y 35,5 u para el cloro. Explique, en función de los conocimientos modernos, por qué la hipótesis de Prout es en realidad bastante razonable.

73. El flúor tiene una única especie atómica, ^{19}F. Calcule la masa atómica del ^{19}F sumando las masas de sus protones, neutrones y electrones, y compárela con el valor de la tabla de la contracubierta delantera. Explique por qué la concordancia es muy mala.

74. Haga una estimación de la densidad de la materia en un protón, utilizando un diámetro aproximado de 1×10^{-13} cm para el núcleo esférico del átomo de hidrógeno-1, junto con los datos de la Tabla 2.1.

75. Utilice las proposiciones y definiciones fundamentales del texto para deducir que $6{,}022 \times 10^{23}$ u = 1,000 g.

76. Identifique en cada caso el elemento en cuestión.
(a) El número de masa de un átomo es 234 y el átomo tiene 60,0 por ciento más neutrones que protones.
(b) Un ion con carga 2+, tiene 10,0 por ciento más protones que electrones.
(c) Un ion con un número de masa de 110 y una carga 2+, tiene 25,0 por ciento más neutrones que electrones.

77. Identifique el isótopo E si el número de neutrones de su núcleo es una unidad mayor que el número de protones y el número de masa es nueve veces mayor que la carga sobre el ion E^{3+}

78. Determine el único ion posible 2+ para el que se satisfacen las dos condiciones siguientes.
- La carga iónica neta es *una décima parte* de la carga nuclear
- El número de neutrones excede en *cuatro* unidades al número de electrones.

79. Determine el único isótopo posible (E) que cumple las siguientes condiciones.
- El número de masa de E es 2,50 veces su número atómico.
- El número atómico de E es igual al número de masa de otro isótopo (Y). A su vez, el isótopo Y tiene un número de neutrones que es 1,33 veces el número atómico de Y e igual al número de neutrones de selenio-82.

80. Suponga que redefinimos la escala de masas atómicas asignando arbitrariamente a la *mezcla* natural de los isótopos de cloro una masa atómica de 35,00000 u.
(a) ¿Cuáles serían las masas atómicas del helio, sodio y iodo en esta nueva escala de masas atómicas?
(b) ¿Por qué estos tres elementos tienen masas atómicas casi enteras (número entero) basadas en el carbono-12 pero no en la escala basada en el cloro natural?

81. Los dos isótopos naturales del nitrógeno tienen masas de 14,0031 y 15,0001 u, respectivamente. Determine el porcentaje de átomos de ^{15}N en el nitrógeno natural.

82. Las masas de los isótopos naturales del mercurio son ^{196}Hg, 195,9658 u; ^{198}Hg, 197,9668 u; ^{199}Hg, 198,9683 u; ^{200}Hg, 199,9683 u; ^{201}Hg, 200,9703 u; ^{202}Hg, 201,9706 u y ^{204}Hg, 203,9735 u. Utilice estos datos, junto con los datos de la Figura 2.15, para calcular la masa atómica media ponderada del mercurio.

83. El silicio tiene un isótopo mayoritario, ^{28}Si (27,97693 u, 92,21 por ciento de abundancia natural), y dos minoritarios, ^{29}Si (28,97649 u) y ^{30}Si (29,97376 u). ¿Cuál es el porcentaje de abundancia natural de los dos isótopos minoritarios?

84. A partir de la intensidad de las líneas del espectro de masas del gas kriptón se hicieron las siguientes observaciones.
(a) Algo más del 50 por ciento de los átomos eran de kriptón-84.
(b) El número de átomos de kriptón-82 y kriptón-83 era prácticamente el mismo.
(c) El número de átomos de kriptón-86 era 1,50 veces mayor que el número de átomos de kriptón-82.
(d) El número de átomos de kriptón-80 era 19,6 por ciento del número de átomos de kriptón-82.
(e) El número de átomos de kriptón-78 era 3,0 por ciento del número de átomos de kriptón-82.
Las masas de los isótopos son ^{78}Kr, 77,9204 u; ^{80}Kr, 79,9164 u; ^{82}Kr, 81,9135 u; ^{83}Kr, 82,9141 u; ^{84}Kr, 83.9115 u; ^{86}Kr, 85,9106 u. La masa atómica media ponderada del Kr es 83,80. Utilice estos datos para calcular los porcentajes de abundancia natural de los isótopos de kriptón.

85. Los dos isótopos naturales del cloro son ^{35}Cl (34,9689 u, 75,77 por ciento) y ^{37}Cl (36,9658 u, 24,23 por ciento). Los dos isótopos naturales del bromo son ^{79}Br (78,9183 u, 50,69 por ciento) y ^{81}Br (80,9163 u, 49,31 por ciento). El cloro y el bromo se combinan para formar monocloruro de bromo, BrCl. Haga un esquema del espectro de masas del BrCl representado el número relativo de moléculas frente a la masa molecular, de forma semejante a la Figura 2.15.

86. El metal monel es una aleación de cobre-níquel resistente a la corrosión utilizada en la industria electrónica. Una determinada aleación con una densidad de 8,80 g/cm^3 que contiene 0,022 por ciento en masa de Si, se utiliza para fabricar una plancha rectangular de 15,0 cm de longitud, 12,5 cm de ancho, 3,00 mm de espesor, con un agujero de 2,50 cm de diámetro en el centro. ¿Cuántos átomos de silicio-30 se encuentran en esta plancha? La masa del átomo de silicio-30 es 29,97376 u y el porcentaje de abundancia natural del silicio-30 es 3,10 por ciento.

87. Una aleación que funde aproximadamente a la temperatura de ebullición del agua tiene átomos de Bi, Pb y Sn en la proporción 10:6:5, respectivamente. ¿Qué masa de aleación contiene un total de un mol de átomos?

88. Cierta soldadura de plata, (utilizada en la industria electrónica para unir componentes eléctricos) debe tener una proporción de *átomos* 5,00 Ag/4,00 Cu/1,00 Zn. ¿Qué masas de los tres metales deben fundirse juntas para obtener 1,00 kg de la soldadura?

89. Se analiza una aleación de bajo punto de fusión Sn-Pb-Cd llamada *aleación eutéctica*. Se encuentra que la razón molar de estaño y plomo es 2,73:1,00, y la razón de *masa* de plomo y cadmio es 1,78:1,00. ¿Cuál es la composición centesimal en masa de esta aleación?

Problemas de seminario

90. Los datos obtenidos por Lavoisier en el experimento descrito en la Sección 2.1 son los siguientes.
Antes del calentamiento: recipiente de vidrio + estaño + aire = 13 onzas, 2 gros, 2,50 granos
Después del calentamiento: recipiente de vidrio + residuos de estaño + aire sobrante = 13 onzas, 2 gros, 5,62 granos
¿Hasta qué punto están de acuerdo los resultados de Lavoisier con la ley de conservación de la masa? 1 libra = 16 onzas; 1 onza = 8 gros; 1 gros = 72 granos. En unidades modernas, 1 libra = 30,59 g.

91. A continuación se muestran algunos datos del experimento de la gota de aceite de Millikan. Las cantidades medidas no eran

cargas reales de las gotas de aceite pero eran proporcionales a estas cargas. Muestre que estos datos son consistentes con la idea de una carga electrónica fundamental.

Observación	Cantidad medida	Observación	Cantidad medida
1	19,66	8	53,91
2	24,60	9	59,12
3	29,62	10	63,68
4	34,47	11	68,65
5	39,38	12	78,34
6	44,42	13	83,22
7	49,41		

92. Hasta 1961, los físicos utilizaban como estándar de masas atómicas, el isótopo ^{16}O, al que asignaron un valor de 16 exactamente. Al mismo tiempo, los químicos asignaron un valor de 16 exactamente a la mezcla natural de ^{16}O, ^{17}O, y ^{18}O. ¿Cabe esperar que las masas atómicas en un texto de hace 50 años, sean las mismas, más altas en general, o más bajas en general que en este texto? Explíquelo.

93. El químico alemán Fritz Haber propuso pagar las indemnizaciones impuestas a Alemania después de la Primera Guerra Mundial, extrayendo oro del agua de mar. Dado que **(a)** la cantidad de las indemnizaciones era de 28,8 miles de millones de dólares, **(b)** el valor del oro en ese momento era aproximadamente de 21,25 dólares por onza (1 onza = 31,103 g), y **(c)** el oro se encuentra en el agua de mar en una proporción $4,67 \times 10^{17}$ átomos por tonelada de agua de mar (1 ton = 2000 lb), ¿cuántos kilómetros cúbicos de agua de mar tendrían que ser procesados para obtener la cantidad necesaria de oro? Suponga que la densidad del agua de mar es 1,03 g/cm^3. (El proyecto de Haber no resultó factible comercialmente, y las indemnizaciones nunca se acabaron de pagar.)

94. La espectrometría de masas es uno de los instrumentos más poderosos y versátiles en el análisis químico debido a su capacidad para discriminar átomos de diferente masa. Cuando se introduce en un espectrómetro de masas una muestra que contiene una mezcla de diferentes isótopos, la razón de los picos observados refleja la razón de los porcentajes de abundancia natural de los isótopos. Esta razón proporciona un estándar interno a partir del que se puede calcular la cantidad de un determinado isótopo presente en una muestra. Esto se lleva a cabo introduciendo una muestra con una cantidad conocida de un isótopo particular. La comparación de la nueva razón de isótopos con la primera razón, permite determinar la cantidad de isótopo presente en la muestra original.

Se analizó una muestra de roca para determinar su contenido en rubidio. Se extrajo el contenido de rubidio de un trozo de roca de 0,350 g de peso y a la muestra extraída se le añadió una cantidad adicional de 29,45 μg de ^{87}Rb. El espectro de masas de esta muestra de control mostró un pico de ^{87}Rb que era 1,12 veces más alto que el pico de ^{85}Rb. Suponiendo que los dos isótopos reaccionan de forma idéntica, ¿cuál es el contenido de Rb en la roca, expresado en partes por millón en masa? Las abundancias naturales y las masas isotópicas se muestran en la tabla.

Isótopo	% Abundancia natural	Masa atómica (u)
^{87}Rb	27,83	86,909
^{85}Rb	72,17	84,912



Ejercicios multimedia

95. Después de ver la animación sobre las **proporciones múltiples** (*eCapítulo 2.1*), suponga que se lleva a cabo un proceso semejante con fósforo sólido. En la reacción con fósforo, se forman dos compuestos que sólo contienen oxígeno y fósforo. El cociente de las razones de masas oxígeno/fósforo es 1,66. Si ambas unidades fórmula contienen 4 átomos de fósforo, determine la composición de estos dos compuestos. ¿Por qué en este caso el cociente de las razones de masas no es un número entero?

96. En relación a la animación del **experimento de Rutherford** (*eCapítulo 2.3*) describa las conclusiones sobre el átomo nuclear obtenidas a partir de los siguientes datos experimentales:

(i) la mayoría de las partículas alfa pasaban a través de la lámina de oro;

(ii) unas pocas partículas alfa eran reflejadas con ángulos grandes;

(iii) el ángulo de desviación de las partículas alfa era variable.

97. Vuelva a ver la animación sobre el **experimento de gotas de aceite de Millikan** (*eCapítulo 2.2*) y proporcione una explicación para las siguientes observaciones:

(a) Las gotitas de aceite se podían localizar en el campo de visión del microscopio controlando un potencial externo.

(b) La carga del electrón calculada no depende directamente de la masa de la gotita de aceite.

(c) Se observa que las gotitas de aceite con doble carga se elevan.

98. Utilizando la información de la simulación del **espectrómetro de masas** (*eCapítulo 2.4*), calcule la masa atómica media del flúor y compare su respuesta con el valor de la tabla periódica.

99. Practique con la actividad de la **tabla periódica interactiva** (*eCapítulo 2.6*) para obtener la respuesta a las siguientes cuestiones.

(a) ¿Qué grupo posee el punto de fusión medio más bajo?

(b) ¿Pueden catalogarse la mayoría de los elementos como metales o no metales?

(c) ¿Cuál es mayor, el número de elementos de los grupos principales o el número de elementos de transición?

(d) ¿Cuál es el elemento con más alto punto de ebullición?

3 Compuestos químicos

Contenido



Cristales azules de sulfato de cobre(II) pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Los compuestos químicos, sus fórmulas y sus nombres, son los temas discutidos en este capítulo.

Agua, amoníaco, monóxido de carbono y dióxido de carbono son sustancias familiares y además, compuestos químicos sencillos. Un poco menos familiares son la sacarosa (azúcar de caña), el ácido acetilsalicílico (aspirina), y el ácido ascórbico (vitamina C), que también son compuestos químicos. De hecho, el objeto de la química se centra principalmente en los compuestos químicos y en este capítulo se estudian los conceptos básicos relacionados con ellos.

La característica común de todos los compuestos es que están formados por dos o más elementos. Se pueden dividir en un número reducido de amplias categorías aplicando las ideas de la tabla periódica de los elementos. Los compuestos se representan con fórmulas químicas que se obtienen mediante los símbolos de los elementos constituyentes. En este capítulo aprenderá a deducir y a escribir las fórmulas químicas y a utilizar la información incorporada en las mismas. El capítulo termina con una revisión de las relaciones entre nombres y fórmulas, la nomenclatura química.

3.1 Tipos de compuestos químicos y sus fórmulas

▶ Cuando más adelante estudiemos el enlace químico, veremos que la diferencia entre enlace iónico y covalente no está totalmente clara, como estas proposiciones implican, pero esto no es necesario considerarlo de momento.

Cuando los átomos se aproximan en una reacción química, los electrones de los átomos interaccionan para formar los enlaces químicos. En general, hay dos tipos de enlace químico entre los átomos en los compuestos químicos, enlaces iónicos y covalentes. Los enlaces covalentes implican una compartición de electrones entre los átomos, y los enlaces iónicos implican una transferencia de electrones de un átomo a otro. Normalmente se forman enlaces covalentes entre dos elementos no metálicos y enlaces iónicos entre un metal y un no metal. En los próximos capítulos estudiaremos los tipos de enlace.

Compuestos moleculares

Un **compuesto molecular** está formado por unidades discretas denominadas moléculas, que generalmente consisten en un número pequeño de átomos no metálicos que se mantienen unidos mediante un enlace covalente. Para representar un compuesto molecular utilizamos una **fórmula química**, una representación simbólica, que, como mínimo, indica:

- los elementos presentes;
- el número relativo de átomos de cada elemento.

A continuación, en la fórmula del agua se indican los elementos por sus símbolos. Los *subíndices* indican los números de átomos. Cuando no hay subíndice escrito se sobreentiende que es el número 1.

Los dos elementos presentes

H_2O

La falta de subíndice significa un átomo de O por unidad fórmula

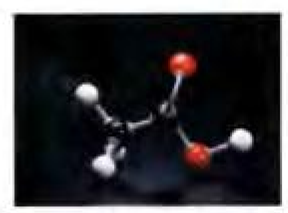
Dos átomos de H por unidad fórmula

Otro ejemplo de fórmula química es el CCl_4, que representa al compuesto tetracloruro de carbono. Las fórmulas H_2O y CCl_4 representan entidades distintas, las *moléculas*. Así, podemos referirnos al agua y al tetracloruro de carbono como compuestos moleculares.

Una **fórmula empírica** es la fórmula más sencilla para un compuesto; muestra los tipos de átomos diferentes y sus números relativos. En una fórmula empírica los subíndices se reducen a la razón de números enteros más sencilla. Por ejemplo, P_2O_5 es la fórmula empírica para un compuesto cuyas moléculas tienen la fórmula P_4O_{10}. Generalmente las fórmulas empíricas no nos dan mucha información sobre un compuesto. El ácido acético ($C_2H_4O_2$), el formaldehído (CH_2O, utilizado para fabricar algunos plásticos y resinas) y la glucosa ($C_6H_{12}O_6$, el azúcar de la sangre), todos tienen de fórmula empírica CH_2O.

Una **fórmula molecular** se basa en una molécula *real* de un compuesto. En algunos casos, la fórmula empírica y molecular son idénticas, como CH_2O para el formaldehído. En otros casos la fórmula molecular es un múltiplo de la fórmula empírica. Por ejemplo, una molécula de ácido acético está formada por ocho átomos, dos átomos de C, cuatro átomos de H y dos átomos de O. Esto es dos veces el número de átomos en la fórmula unidad (CH_2O). La fórmula molecular del ácido acético es $C_2H_4O_2$. Por otro lado, la de la glucosa es $C_6H_{12}O_6$.

Las fórmulas empíricas y moleculares nos indican la razón de combinación de los átomos en el compuesto pero no nos dicen nada sobre cómo están unidos los átomos entre sí. Sin embargo, hay otros tipos de fórmulas que proporcionan esta información adicional. Para ilustrarlo, considere el ácido acético, compuesto de carbono-oxígeno-hidrógeno, que es el que da sabor ácido al vinagre. En la Figura 3.1 se muestran algunas representaciones de este compuesto.



Modelo molecular (Bolas y barras)

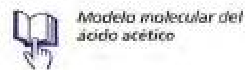
Fórmula empírica CH_2O

Fórmula molecular $C_2H_4O_2$

Fórmula estructural

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & O & & \\ & & | & & \| & & \\ H & - & C & - & C & - & O - H \\ & & | & & & & \\ & & H & & & & \end{array}$$

Modelo molecular (espacio lleno)



Modelo molecular del ácido acético

▲ **FIGURA 3.1 Varias representaciones del compuesto ácido acético**
En el modelo molecular, las esferas negras son átomos de carbono; las rojas, de oxígeno; y las blancas, de hidrógeno. Para indicar que un átomo de H de la molécula es básicamente diferente de los otros tres, la fórmula del ácido acético se suele escribir como $HC_2H_3O_2$ (véase la Sección 5.3). Para indicar que este átomo de H está unido a un átomo de O, se utilizan también las fórmulas CH_3COOH y CH_3CO_2H. Para algunos compuestos químicos se pueden encontrar versiones diferentes de las fórmulas químicas en la bibliografía.

Una **fórmula estructural** muestra el orden en el que se unen los átomos en una molécula y los tipos de enlace. Así, la fórmula estructural del ácido acético indica que tres de los cuatro átomos de H se enlazan a uno de los átomos de C y el átomo de H restante se enlaza a un átomo de O. Los dos átomos de O se enlazan a uno de los átomos de C y los dos átomos de C se enlazan entre sí. En la fórmula estructural, los enlaces covalentes se representan por líneas o trazos (—). Uno de los enlaces se representa por un doble trazo (=) y se llama enlace covalente *doble*. Más adelante, en el texto, veremos algunas diferencias entre los enlaces simples y dobles. Por ahora sólo pensamos en el enlace doble como un enlace más fuerte o apretado que el enlace simple.

Una alternativa, una forma de mostrar cómo están conectados los átomos en la molécula de ácido acético, es utilizar una *fórmula estructural condensada*: bien como CH_3COOH o como CH_3CO_2H. Con este tipo de fórmula se indican las diferentes formas de unirse los átomos de H y la fórmula puede escribirse en una línea. la fórmula estructural para el butano, C_4H_{10} se muestra en la Figura 3.2a; la fórmula estructural condensada mostrando las conexiones es $CH_3(CH_2)_2CH_3$. Las fórmulas estructurales condensadas también pueden utilizarse para mostrar cómo se une un grupo de átomos a otro átomo. Considere el metilpropano, C_4H_{10}, que tiene la fórmula estructural de la Figura 3.2b. Hay un grupo de átomos $—CH_3$ unido al átomo de carbono central. Esto se muestra en la fórmula estructural condensada incluyendo el grupo CH_3 entre paréntesis a la derecha del átomo al que se une, así, $CH_3CH(CH_3)CH_3$. Como alternativa, podemos escribir la fórmula estructural condensada $CH(CH_3)_3$, ya que el átomo de C central está unido a cada uno de los otros tres átomos de C.

En *compuestos orgánicos*, compuestos que contienen carbono e hidrógeno como elementos principales, el átomo de carbono *siempre forma cuatro enlaces covalentes*. Los compuestos orgánicos pueden ser muy complejos, y una forma de simplificar sus fórmulas estructurales es escribir las estructuras sin mostrar explícitamente los átomos C y H. Esto se hace dibujando líneas que indican los enlaces químicos y al final de una línea o cuando una línea se encuentra con otra, suponemos que existe un átomo de carbono. Suponemos que cada átomo de carbono tiene suficientes átomos de H para satisfacer la necesidad de los átomos de carbono de tener cuatro enlaces. La hormona masculina *testosterona* se representa por una estructura de este tipo en la Figura 3.2c.

Finalmente, las moléculas tienen forma tridimensional. Las fórmulas empíricas o moleculares, no proporcionan ninguna información sobre la disposición espacial de los áto-

(a) Butano

(b) Metilpropano

(c) Testosterona

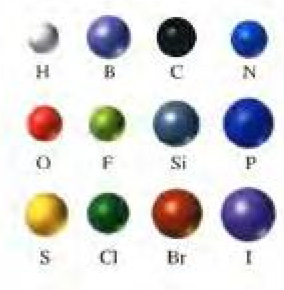
▲ FIGURA 3.2 Representación de tres moléculas


Modelos de butano, metilpropano y testosterona

mos. Las fórmulas estructurales a veces pueden mostrar esto, pero normalmente la única forma satisfactoria de representar las estructuras tridimensionales de las moléculas es construyendo modelos. En un modelo de *bolas y barras*, los centros de los átomos enlazados se representan por pequeñas esferas y los enlaces entre átomos por barras. Estos modelos nos ayudan a visualizar las distancias entre los centros de los átomos, longitudes de enlace y las formas geométricas de las moléculas. En la Figura 3.1 se muestra un modelo de bolas y barras del ácido acético. El modelo de bolas y barras es fácil de dibujar y de interpretar, pero los átomos en una molécula están en contacto, no se encuentran separados, como se indica en el modelo de bolas y barras.

Un modelo de *espacio lleno* muestra que los átomos en una molécula ocupan un espacio y que están en contacto real uno con otro. Existen programas de ordenador diseñados específicamente para generar modelos de espacio lleno, como los que se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2. Un modelo de espacio lleno es la representación más exacta del tamaño y la forma de una molécula porque se construye a escala; es decir, una molécula de un nanómetro se amplía a la escala de un milímetro o centímetro.

La molécula de ácido acético está formada por tres tipos de átomos, C, H y O, y los modelos de la molécula lo reflejan. Cuando se utilizan los modelos de bolas y barras y los de espacio lleno, generalmente se adopta un sistema de color para distinguir los diferentes tipos de átomos. En la siguiente página se muestra un código de colores que suele servir



para identificar los átomos. Se puede observar que las esferas coloreadas tienen distintos tamaños, correspondientes a las diferencias en tamaño de los átomos de la tabla periódica.

A lo largo de este libro se utilizarán las diferentes descripciones de las moléculas que se han discutido anteriormente. De hecho, la descripción del tamaño y forma de las moléculas y la interpretación de las propiedades físicas y químicas en función del tamaño y forma molecular es uno de los aspectos más importantes de la química moderna.

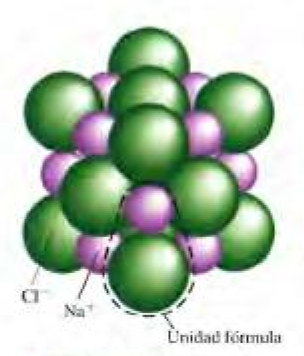
Compuestos iónicos

La combinación química de un metal y un no metal normalmente da lugar a un *compuesto iónico*. Un **compuesto iónico** está formado por iones positivos y negativos unidos por fuerzas electrostáticas de atracción (recuerde la atracción de objetos con carga opuesta representada en la Figura 2.4). Los átomos de los elementos metálicos tienden a perder uno o más electrones cuando se combinan con átomos no metálicos y los átomos no metálicos tienden a ganar uno o más electrones. Como resultado de esta transferencia de electrones, el átomo metálico se convierte en un ion positivo (llamado **catión**) y el átomo no metálico se convierte en un ion negativo (llamado **anión**). Normalmente podemos deducir la magnitud de la carga de un catión o anión de un grupo principal a partir del grupo al que pertenece el elemento (*véase* la Sección 2.6) y así la tabla periódica puede ayudarnos a escribir las fórmulas de los compuestos iónicos.

Modelo del cloruro de sodio

En la formación de cloruro de sodio, sal común, cada átomo de sodio pierde un electrón y se convierte en un ion sodio, Na^+, y cada átomo de cloro gana un electrón y se convierte en un ion cloruro, Cl^-. Este hecho está de acuerdo con la relación entre la localización de los elementos en la tabla periódica y las cargas de sus iones sencillos (*véase* la Sección 2.6). Para que la unidad fórmula del cloruro de sodio sea eléctricamente neutra, se necesita un ion Na^+ por cada ion Cl^- $(+1 -1 = 0)$. Así, la fórmula es NaCl.

En la Figura 3.3 se muestra la estructura del NaCl. Se puede observar que cada ion Na^+ en el cloruro de sodio está rodeado por *seis* iones Cl^- (y viceversa), y no podemos decir que uno de estos seis iones Cl^- pertenece exclusivamente a un ion Na^+ determinado. Sin embargo la razón de iones Cl^- a Na^+ en el cloruro de sodio *es* 1:1, de forma que seleccionamos arbitrariamente una combinación de un ion Na^+ con un ion Cl^- como *unidad fórmula*. La **unidad fórmula** de un compuesto iónico es la agrupación de iones más pequeña eléctricamente neutra. La razón de átomos (iones) en la fórmula unidad es la misma que en la fórmula química. Como se encuentra incluida en una gran red de iones, denominada cristal, no existe una fórmula unidad de un compuesto iónico como una entidad discreta. Por tanto no es adecuado llamar molécula a una unidad fórmula del cloruro de sodio sólido.



▶ **FIGURA 3.3 Fragmento de un cristal iónico y una unidad fórmula de NaCl**
El cloruro de sodio sólido está formado por muchos iones Na^+ y Cl^- dispuestos en una red llamada cristal. La combinación de un ion Na^+ y un ion Cl^- es la agrupación más pequeña de iones a partir de la que se puede reproducir la fórmula NaCl. Es una unidad fórmula.

La situación con el cloruro de magnesio es similar. En el cloruro de magnesio que se encuentra como impureza en la sal de mesa en concentración de trazas, los átomos de magnesio pierden dos electrones para formar iones magnesio, Mg^{2+} (el Mg está en el grupo 2). Para obtener una unidad fórmula eléctricamente neutra, necesitamos dos iones Cl^-, cada uno con una carga 1–, por cada ion Mg^{2+}. La fórmula del cloruro de magnesio es $MgCl_2$.

Los iones Na^+, Mg^{2+} y Cl^- son *monoatómicos*, lo que significa que cada uno consiste en un sólo átomo ionizado. Por el contrario, un ion *poliatómico* está formado por dos o más átomos. En el ion nitrato, NO_3^-, los subíndices indican que *tres* átomos de O y *un* átomo de N se unen en un sólo ion NO_3^-. El nitrato de magnesio es un compuesto iónico formado por iones nitrato y magnesio. Una unidad fórmula de este compuesto eléctricamente neutra debe estar formada por *un* ion Mg^{2+} y *dos* iones NO_3^-. La fórmula basada en esta unidad fórmula se indica incluyendo NO_3 entre paréntesis, seguido por el subíndice 2: $Mg(NO_3)_2$. Volveremos a estudiar los iones poliatómicos en la Sección 3.6.



¿Está preguntándose...?

¿Puede formarse un compuesto entre átomos metálicos diferentes?

En un metal, los electrones de los átomos interaccionan para formar enlaces *metálicos*. Los átomos enlazados son normalmente del mismo elemento, pero también pueden ser de diferentes elementos, dando lugar a compuestos *intermetálicos*. El enlace metálico da a los compuestos metálicos e intermetálicos sus propiedades características de conductividad eléctrica y calorífica. Estos enlaces se describen en el capítulo 12.

3.2 El concepto de mol y los compuestos químicos

▶ Los términos *peso fórmula* y *peso molecular* se suelen utilizar en lugar de masa fórmula y masa molecular

Una vez que se conoce la fórmula química de un compuesto, podemos determinar su masa fórmula. La **masa fórmula** es la masa de una *unidad fórmula* en unidades de masa atómica. Es siempre apropiado utilizar el término masa fórmula, pero para un compuesto molecular la unidad fórmula es una molécula real y podemos hablar de su masa molecular. La **masa molecular** es la masa de una *molécula* en unidades de masa atómica.

Se pueden obtener las fórmulas y masas moleculares medias ponderadas simplemente sumando las masas atómicas medias ponderadas (las de la contracubierta delantera). Así, para el compuesto molecular, H_2O, obtenemos

$$\begin{aligned}\text{masa molecular } H_2O &= 2\,(\text{masa atómica H}) + (\text{masa atómica O})\\ &= 2\,(1{,}008\ \text{u}) + 15{,}999\ \text{u}\\ &= 18{,}015\ \text{u}\end{aligned}$$

▶ Los términos *masa fórmula* y *masa molecular* tienen esencialmente el mismo significado, aunque, cuando nos referimos a los compuestos iónicos, como NaCl y $MgCl_2$, la *masa fórmula* es el término que debería utilizarse.

para el compuesto iónico cloruro de magnesio, $MgCl_2$,

$$\begin{aligned}\text{masa fórmula } MgCl_2 &= \text{masa atómica Mg} + 2\,(\text{masa atómica Cl})\\ &= 24.305\ \text{u} + 2\,(35{,}453\ \text{u})\\ &= 95{,}211\ \text{u}\end{aligned}$$

y para el compuesto iónico nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2$,

$$\begin{aligned}\text{masa fórmula } Mg(NO_3)_2 &= \text{masa atómica Mg}\\ &\quad + 2\,[\text{masa atómica N} + 3\,(\text{masa atómica O})]\\ &= 24{,}305\ \text{u} + 2\,[14{,}007\ \text{u} + 3\,(15{,}999\ \text{u})]\\ &= 148{,}313\ \text{u}\end{aligned}$$

RECUERDE que aunque la masa *molecular* y la masa *molar* parecen semejantes y están relacionadas, no son lo mismo. La masa molecular es la masa media ponderada de una molécula, expresada en unidades de masa atómica, u. La masa molar es la masa de un número de Avogadro de moléculas (expresada en gramos por mol, g/mol). Los dos términos tienen el mismo valor numérico pero diferentes unidades. ▶

Mol de un compuesto

Recuerde que en el Capítulo 2 definimos un mol como una cantidad de sustancia que tiene el mismo número de entidades elementales que los átomos existentes en 12 g, exactamente, de carbono-12 puro. Esta definición evita cuidadosamente decir que las entidades que se cuentan son siempre átomos. Como resultado, podemos aplicar el concepto de mol a cualquier magnitud que podamos representar por un símbolo o fórmula, átomos, iones, unidades fórmula o moléculas. Concretamente, un *mol de un compuesto* es una cantidad de compuesto que contiene el número de Avogadro ($6{,}02214 \times 10^{23}$) de unidades fórmula o moléculas. La **masa molar** es la masa de un mol de compuesto, un mol de moléculas de un compuesto molecular y un mol de unidades fórmula de un compuesto iónico.

La masa molecular media ponderada del H_2O es 18,015 u comparada con una masa de, exactamente, 12 u para un átomo de carbono-12. Si comparamos muestras de moléculas de agua y átomos de carbono utilizando un número de Avogadro de cada uno de ellos, obtenemos una masa de 18,015 g de H_2O comparada con 12 g exactamente para el carbono-12. La masa molar del H_2O es 18,015 g H_2O/mol H_2O. Si conocemos la fórmula de un compuesto, podemos igualar los siguientes términos, como se indica a continuación para el H_2O, $MgCl_2$ y $Mg(NO_3)_2$:

$$1 \text{ mol } H_2O = 18{,}015 \text{ g } H_2O = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ moléculas } H_2O$$

$$1 \text{ mol } MgCl_2 = 95{,}211 \text{ g } MgCL_2 = 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ unidades fórmula } MgCl_2$$

$$1 \text{ mol } Mg(NO_3)_2 = 148{,}313 \text{ g } Mg(NO_3)_2$$
$$= 6{,}02214 \times 10^{23} \text{ unidades fórmula } Mg(NO_3)_2$$

Expresiones como estas proporcionan factores de conversión de diferentes tipos, que pueden aplicarse en una gran variedad de situaciones para la resolución de problemas. La estrategia que mejor funcione para un problema particular dependerá, en parte, de una mejor visualización de las conversiones necesarias. Así, en el Ejemplo 3.1 convertimos la masa en una cantidad de moles y después en un número de unidades fórmula. Generalmente, el punto central de un problema es la conversión de una masa en gramos, a una cantidad en moles, o viceversa. A menudo esta conversión debe estar precedida o seguida por otras conversiones que implican volúmenes, densidades, porcentajes,...etc. Como vimos en el Capítulo 2, una herramienta útil en la resolución de problemas es establecer una secuencia de conversión (*véase* la Figura 2.20).

EJEMPLO 3.1

Relación entre la masa molar, la constante de Avogadro y las unidades fórmula de un compuesto iónico. Una balanza analítica tiene una precisión de 0,1 mg. ¿Cuál es el número total de iones que hay en esta mínima cantidad detectable de $MgCl_2$?

Solución

Después de hacer la conversión de masa, mg ⟶ g, utilizamos la masa molar para convertir la masa a número de moles de $MgCl_2$. Después, con la constante de Avogadro como factor de conversión, convertimos los moles a número de unidades fórmula. Nuestro factor final se basa en que hay *tres* iones (*un* ion Mg^{2+} y *dos* iones Cl^-) por unidad fórmula (uf) de $MgCl_2$.

Como ya se ha indicado, a menudo es útil representar una secuencia de conversión que empiece con la información suministrada y continúe a través de una serie de factores de conversión hasta la información deseada. En el Ejemplo 2.9 hicimos esto mediante un diagrama (*véase* la Figura 2.20). Normalmente se hace el esquema de forma más sencilla. Para este problema, podemos empezar con miligramos de $MgCl_2$ y hacer las siguientes conversiones:

$$\text{mg} \longrightarrow \text{g} \longrightarrow \text{mol} \longrightarrow \text{uf} \longrightarrow \text{número de iones}$$

$$?\text{ iones} = 0{,}1 \text{ mg } MgCl_2 \times \frac{1 \text{ g } MgCl_2}{1000 \text{ mg } MgCl_2} \times \frac{1 \text{ mol } MgCl_2}{95 \text{ g } MgCl_2}$$
$$\times \frac{6{,}0 \times 10^{23} \text{ u.f. } MgCl_2}{1 \text{ mol } MgCl_2} \times \frac{3 \text{ iones}}{1 \text{ u.f. } MgCl_2}$$
$$= 2 \times 10^{18} \text{ iones}$$

Ejemplo Práctico A: El óxido de zinc, ZnO, se utiliza en preparaciones farmacéuticas como filtro solar. ¿Cuál es el número total de iones que hay en una muestra de 1,0 g de ZnO?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos gramos de $MgCl_2$ serían necesarios para obtener de $5{,}0 \times 10^{23}$ iones Cl^-?

En el Ejemplo 3.2 utilizamos factores adicionales antes de utilizar los factores basados en el concepto de mol. La secuencia de conversión general es $\mu L \longrightarrow mL \longrightarrow g \longrightarrow mol \longrightarrow$ número de moléculas. De nuevo, observe que empezamos con un valor dado en el problema y utilizamos factores de conversión para establecer un camino hasta la solución deseada.

▶ Sabiendo que una gota normal de líquido tiene un volumen aproximado de 0,05 mL, un volumen de 1,0 μL es solamente *0,02 veces una gota.*

EJEMPLO 3.2

Combinación de varios factores en un cálculo que implica la masa molar. El líquido volátil etilmercaptano, C_2H_6S, es una de las sustancias más malolientes conocidas. Se utiliza en el gas natural para hacer detectables los escapes de gas. ¿Cuántas moléculas de C_2H_6S hay en una muestra de 1,0 μL? ($d = 0,84$ g/mL).

Solución

Primero convertimos los *micro*litros a mililitros, y después utilizamos la densidad como factor de conversión. Las conversiones restantes son de masa de sustancia a número de moles, y finalmente a número de moléculas.

$$? \text{ moléculas } C_2H_6S = 1,0\ \mu L \times \frac{1 \times 10^{-6}\ L}{1\ \mu L} \times \frac{1000\ mL}{1\ L} \times \frac{0,84\ g\ C_2H_6S}{1\ mL}$$

$$\times \frac{1\ mol\ C_2H_6S}{62,1\ g\ C_2H_6S} \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas } C_2H_6S}{1\ mol\ C_2H_6S}$$

$$= 8,1 \times 10^{18} \text{ moléculas } C_2H_6S$$

Ejemplo Práctico A: El oro tiene una densidad de 19,32 g/cm^3. Un trozo cuadrado de pan de oro tiene 2,50 cm de lado y 0,100 mm de espesor. ¿Cuántos átomos de oro hay en esta muestra?

Ejemplo Práctico B: Si se evapora 1,0 μL de etilmercaptano líquido, C_2H_6S ($d = 0,84$ g/mL), y se dispersa en un aula de química de 1500 m^3, ¿será detectable el vapor? El límite de detección es 9×10^{-4} μmol/m^3.
(*Sugerencia*: 1 μmol = 1×10^{-6} mol. ¿Cuántos micromoles de C_2H_6S hay en 1,0 μL?)

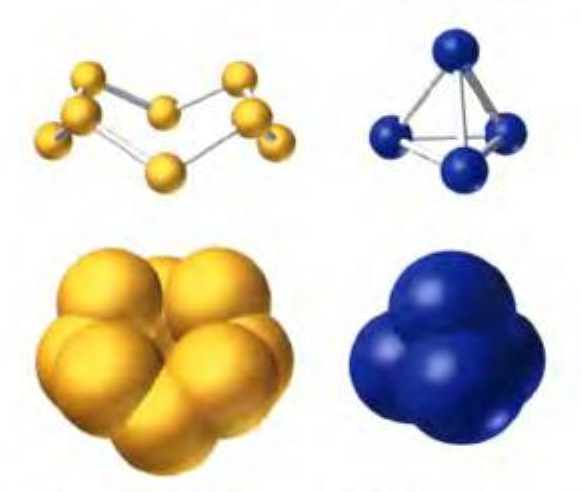
Mol de un elemento. Una segunda definición

En el Capítulo 2 tomamos un mol de un elemento como $6,02214 \times 10^{23}$ *átomos* del elemento. Esta es la única definición posible para elementos como el hierro, magnesio, sodio y cobre, en los que un gran número de átomos esféricos se encuentran agrupados juntos como las canicas en un bote. Pero los átomos de algunos elementos se mantienen unidos para formar moléculas. Las muestras de estos elementos están formadas por conjuntos de moléculas. En la Figura 3.4 se representan las moléculas de P_4 y S_8. Las fórmulas moleculares de los elementos con las que deberíamos familiarizarnos son

$$H_2 \quad O_2 \quad N_2 \quad F_2 \quad Cl_2 \quad Br_2 \quad I_2 \quad P_4 \quad S_8$$

Para estos elementos podemos hablar de una masa *atómica* o una masa *molecular*, y la masa molar se puede expresar de dos maneras. Por ejemplo, para el hidrógeno, la masa atómica es 1,008 u y la masa molecular es 2,016 u; la masa molar puede expresarse como 1,008 g de H/mol de H o 2,016 g de H_2/mol de H_2.





▲ **FIGURA 3.4 Formas moleculares del azufre y del fósforo elemental**
En el azufre sólido hay *ocho* átomos de azufre por molécula de azufre. En el fósforo blanco sólido hay *cuatro* átomos de fósforo por molécula.



¿Está preguntándose...?

¿Qué masa molar se utiliza para "un mol de hidrógeno"?

La frase "un mol de hidrógeno" es ambigua. Hay que especificar siempre un mol de *átomos* de hidrógeno o bien un mol de *moléculas* de hidrógeno. Incluso es mejor escribir 1 mol H o 1 mol H_2. Hay que utilizar 1,008 g H/mol H cuando se trata de átomos de H y 2,016 g H_2/mol H_2 cuando se trata de moléculas de H_2. La distinción entre átomos de hidrógeno y moléculas de hidrógeno es como la distinción entre una docena de calcetines y una docena de pares de calcetines.

3.3 Constitución de los compuestos químicos

▶ La fórmula estructural del halotano es

```
     H   F
     |   |
Br — C — C — F
     |   |
     Cl  F
```

Una fórmula química contiene una considerable información cuantitativa sobre un compuesto y sus elementos constituyentes. Ya hemos visto cómo se determina la masa molar de un compuesto, y en esta sección consideramos otros cálculos basados en las fórmulas químicas.

El halotano es un líquido volátil, incoloro, que se ha utilizado como extintor de incendios y también como anestésico de inhalación. Su fórmula, empírica y molecular, es $C_2HBrClF_3$; su masa molecular es 197,38 u y su masa molar es 197,38 g/mol, como se calcula a continuación.

$$
\begin{aligned}
M_{C_2HBrClF_3} &= 2M_C + M_H + M_{Br} + M_{Cl} + M_F \\
&= (2 \times 12.01) + 1.01 + 79.90 + 35.45 + (3 \times 19.00)g \\
&= 197,38 \text{ g/mol}
\end{aligned}
$$

La fórmula molecular $C_2HBrClF_3$ nos dice que, *por cada mol* de halotano, hay dos moles de átomos de C, un mol de átomos de cada uno de los elementos H, Br y Cl, y tres moles de átomos de F. Estas relaciones pueden expresarse como factores de conversión para responder a preguntas tales como, ¿cuántos átomos de C se encuentran en un mol de halotano? El factor necesario en este caso es 2 mol C/mol $C_2HBrClF_3$. Es decir

$$? \text{ átomos C} = 1{,}000 \text{ mol } C_2HBrClF_3 \times \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } C_2HBrClF_3} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos C}}{1 \text{ mol C}}$$

$$= 1{,}204 \times 10^{24} \text{ átomos C}$$

En el Ejemplo 3.3 utilizamos otro factor de conversión diferente, obtenido de la fórmula del halotano. Este factor se muestra en la secuencia en color azul que incluye otros factores conocidos para obtener la secuencia de conversión: mL $\longrightarrow$ g $\longrightarrow$ mol $C_2HBrClF_3$ $\longrightarrow$ mol F

EJEMPLO 3.3

Utilización de las relaciones obtenidas a partir de las fórmulas químicas. ¿Cuántos moles de átomos de F hay en una muestra de 75,0 mL de halotano (d = 1,871 g/mL)?

Solución

Primero se convierte el volumen de la muestra a masa; para ello se necesita la densidad como factor de conversión. La siguiente conversión es de masa de halotano a cantidad de moles; para ello se necesita como factor de conversión, el inverso de la masa molar. Y por último, el factor de conversión basado en la fórmula del halotano.

$$? \text{ mol F} = 75{,}0 \text{ mL } C_2HBrClF_3 \times \frac{1{,}871 \text{ g } C_2HBrClF_3}{1 \text{ mL } C_2HBrClF_3}$$

$$\times \frac{1 \text{ mol } C_2HBrClF_3}{197{,}4 \text{ g } C_2HBrClF_3} \times \frac{3 \text{ mol F}}{1 \text{ mol } C_2HBrClF_3}$$

$$= 2{,}13 \text{ mol F}$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos gramos de C se encuentran en 75,0 mL de halotano (d = 1,871 g/mL)?

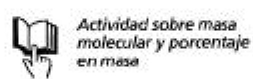
Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos mililitros de halotano contendrían 100,0 g de Br?

Cálculo de la composición centesimal a partir de la fórmula química

Cuando un químico cree que ha sintetizado un nuevo compuesto, generalmente envía la muestra a un laboratorio analítico, donde se determina su composición centesimal. Entonces, esta composición centesimal determinada experimentalmente, se compara con la composición centesimal calculada a partir de la fórmula del compuesto esperado. De esta manera, puede verse si el compuesto obtenido es realmente el esperado. Vamos a indicar cómo se hace el cálculo.

Establezca la masa molar del compuesto, considerando la contribución de cada elemento a la masa molar. Para cada elemento, formule la razón entre su contribución a la masa del compuesto y la masa total del compuesto. Multiplique esta razón por 100 para obtener la composición centesimal del elemento. Este cálculo se ilustra en el Ejemplo 3.4.

$$\% \text{ en masa elemento} = \frac{\begin{bmatrix}\text{Número de átomos} \\ \text{de elemento por} \\ \text{unidad fórmula}\end{bmatrix} \times \begin{bmatrix}\text{Masa molar} \\ \text{del elemento}\end{bmatrix}}{\text{Masa molar del compuesto}} \times 100\ \%$$



EJEMPLO 3.4

Cálculo de la composición centesimal, en masa, de un compuesto. ¿Cuál es la composición centesimal, en masa, del halotano, $C_2HBrClF_3$?

Solución

Primero, calcule la masa molar del $C_2HBrClF_3$. Esto se hizo al comienzo de la Sección 3.3 resultando 197,38 g/mol.

Después, formule las razones y los porcentajes en masa de un mol de compuesto.

$$\% \text{ C} = \frac{(2 \times 12{,}01)\text{ g}}{197{,}38\text{ g}} \times 100\% = 12{,}17\%$$

$$\% \text{ H} = \frac{1{,}01\text{ g}}{197{,}38\text{ g}} \times 100\% = 0{,}51\%$$

$$\% \text{ Br} = \frac{79{,}90\text{ g}}{197{,}38\text{ g}} \times 100\% = 40{,}48\%$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{35{,}45\text{ g}}{197{,}38\text{ g}} \times 100\% = 17{,}96\%$$

$$\% \text{ F} = \frac{(3 \times 19{,}00)\text{ g}}{197{,}38\text{ g}} \times 100\% = 28{,}88\%$$

Ejemplo Práctico A: Calcule la composición centesimal, en masa, del ácido acético, compuesto representado en la Figura 3.1

Ejemplo Práctico B: El trifosfato de adenosina (ATP) es la molécula que actúa como principal almacén de energía en las células. Su fórmula química es $C_{10}H_{16}N_5P_3O_{13}$. ¿Cuál es su composición centesimal?

Los porcentajes de los elementos en un compuesto deben sumar 100,00%, lo cual puede utilizarse de dos maneras diferentes.

1. Compruebe la exactitud de los cálculos, confirmando que los porcentajes suman un total de 100,00%. Aplicándolo a los resultados del Ejemplo 3.4,

$$12{,}17\% + 0{,}51\% + 40{,}48\% + 17{,}96\% + 28{,}88\% = 100{,}00\%$$

2. Determine el porcentaje de todos los elementos menos uno, obtenga el que falta por diferencia (sustracción). En el Ejemplo 3.4,

$$\begin{aligned}\% \text{ H} &= 100{,}00\% - \% \text{ C} - \% \text{ Br} - \% \text{ Cl} - \% \text{ F} \\ &= 100{,}00\% - 12{,}17\% - 40{,}48\% - 17{,}96\% - 28{,}88\% \\ &= 0{,}51\%\end{aligned}$$

Determinación de fórmulas a partir de la composición centesimal de los compuestos obtenida experimentalmente

A veces un químico aísla un compuesto químico, por ejemplo a partir de una planta exótica tropical, pero no tiene idea de lo que es. Un informe de un laboratorio analítico sobre la composición centesimal del compuesto le proporciona datos que pueden utilizarse para determinar su fórmula.

La composición centesimal establece las proporciones relativas en *masa* de los elementos en un compuesto. Una fórmula química requiere estas proporciones en *moles*, es decir, en términos de *números* de átomos. Considere el siguiente esquema en cinco etapas para determinar la fórmula a partir de la composición centesimal de un compuesto, determinada experimentalmente. Vamos a aplicarlo al compuesto 2-desoxirribosa, un azúcar que es un constituyente básico del DNA (ácido desoxirribonucléico).

La composición centesimal, en masa, de 2-desoxirribosa es 44,77% de C, 7,52% de H y 47,71% de O.

1. Aunque podríamos escoger cualquier tamaño de muestra, si tomamos *exactamente* 100 g, las masas de los elementos son numéricamente iguales a sus porcentajes, es decir, 44,77 g de C, 7,52 g de H y 47,71 g de O.

2. Convierta las masas de los elementos en los 100 g de muestra en cantidades, en moles.

$$? \text{ mol C} = 44{,}77 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}011 \text{ g C}} = 3{,}727 \text{ mol C}$$

$$? \text{ mol H} = 7{,}52 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1{,}008 \text{ g H}} = 7{,}46 \text{ mol H}$$

$$? \text{ mol O} = 47{,}71 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 2{,}982 \text{ mol O}$$

3. Escriba una fórmula de prueba basada en los números de moles determinados anteriormente.

$$C_{3,727}H_{7,46}O_{2,982}$$

4. Intente convertir los subíndices de la fórmula de prueba, en números enteros pequeños. Esto requiere dividir cada uno de los subíndices por el más pequeño (2,982).

$$C_{\frac{3,727}{2,982}}H_{\frac{7,46}{2,982}}O_{\frac{2,982}{2,982}} = C_{1,25}H_{2,50}O$$

5. Si llegado este punto, los subíndices difieren poco de ser números enteros, redondéelos a números enteros más próximos para obtener la fórmula final. Si uno o más subíndices no son números enteros, multiplique todos los subíndices por un número entero pequeño que convierta a todos ellos en números enteros. Aquí, debemos multiplicar por 4.

$$C_{(4\times1,25)}H_{(4\times2,50)}O_{(4\times1)} = C_5H_{10}O_4$$

La fórmula obtenida por este método es $C_5H_{10}O_4$, que es la fórmula más simple posible, la *fórmula empírica*. La *fórmula molecular* real puede ser igual o un múltiplo de la fórmula empírica, como $C_{10}H_{20}O_8$, $C_{15}H_{30}O_{12}$, $C_{20}H_{40}O_{16}$ y así sucesivamente. Para encontrar el factor multiplicador, hay que comparar la masa de la fórmula empírica con la masa molecular verdadera del compuesto. Podemos establecer la masa molecular a partir de otro experimento (por los métodos expuestos en los Capítulos 6 y 14). La masa molecular de la 2-desoxirribosa determinada experimentalmente es 134 u. La masa fórmula basada en la fórmula empírica, $C_5H_{10}O_4$, es 134,1 u. La masa molecular determinada experimentalmente es la misma que la masa de la fórmula empírica. La fórmula molecular es también $C_5H_{10}O_4$.

Apliquemos este esquema en cinco etapas del Ejemplo 3.5, a un caso en que la fórmula empírica y la fórmula molecular no son iguales.

EJEMPLO 3.5

Determinación de las fórmulas empírica y molecular de un compuesto a partir de su composición centesimal en masa. El succinato de dibutilo es un repelente de insectos utilizado en las casas contra hormigas y cucarachas. Su composición es 62,58% de C; 9,63 por ciento de H; y 27,79 de O. Su masa molecular determinada experimentalmente es 230 u. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del succinato de dibutilo?

Solución

Las primeras cinco etapas son las mismas que las indicadas previamente.

Etapa 1. Calcule la masa de cada elemento en una muestra de 100,0 g.

62,58 g C, 9,63 g H, 27,79 g O



Etapa 2. Convierta cada una de estas masas en una cantidad en moles.

$$? \text{ mol C} = 62{,}58 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}011 \text{ g C}} = 5{,}210 \text{ mol C}$$

$$? \text{ mol H} = 9{,}63 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1{,}008 \text{ g H}} = 9{,}55 \text{ mol H}$$

$$? \text{ mol O} = 27{,}97 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 1{,}737 \text{ mol O}$$

Etapa 3. Escriba una fórmula tentativa basada en estos números de moles.

$$C_{5,21}H_{9,55}O_{1,74}$$

Etapa 4. Divida cada uno de los subíndices de la fórmula de prueba por el más pequeño (1,74).

$$C_{\frac{5,21}{1,74}}H_{\frac{9,55}{1,74}}O_{\frac{1,74}{1,74}} = C_{2,99}H_{5,49}O$$

Etapa 5. Redondee los subíndices de la etapa 4 que difieren ligeramente de un número entero. El resultado: $C_3H_{5,49}O$. Después multiplique todos los subíndices por un número pequeño entero que convierta a todos los subíndices en enteros. Aquí multiplicamos por 2:

$$2 \times 5{,}49 = 10{,}98 \approx 11$$

$$C_{2\times 3}H_{2\times 5,49}O_{2\times 1} = C_6H_{10,98}O_2$$

$$\text{Fórmula empírica: } C_6H_{11}O_2$$

La masa de la fórmula empírica es $(6 \times 12{,}0) + (11 \times 1{,}0) + (2 \times 16{,}0) = 115$ u. Como la masa molecular determinada experimentalmente (230 u) es dos veces la masa de la fórmula empírica, concluimos que

$$\text{Fórmula molecular: } C_{12}H_{22}O_4$$

Ejemplo Práctico A: La dicetoglucosa tiene una masa molecular de 260 u y una composición centesimal, en masa, de 55,37 por ciento de C, 7,75 por ciento de H, y 36,88 de O. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular de esta sustancia?

Ejemplo Práctico B: El sorbitol, utilizado como edulcorante en algunos alimentos "sin azúcar" tiene una masa molecular de 182 u y una composición centesimal, en masa, de 39,56 por ciento de C; 7,74 por ciento de H, y 52,70 por ciento de O. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del sorbitol?



¿Está preguntándose...?

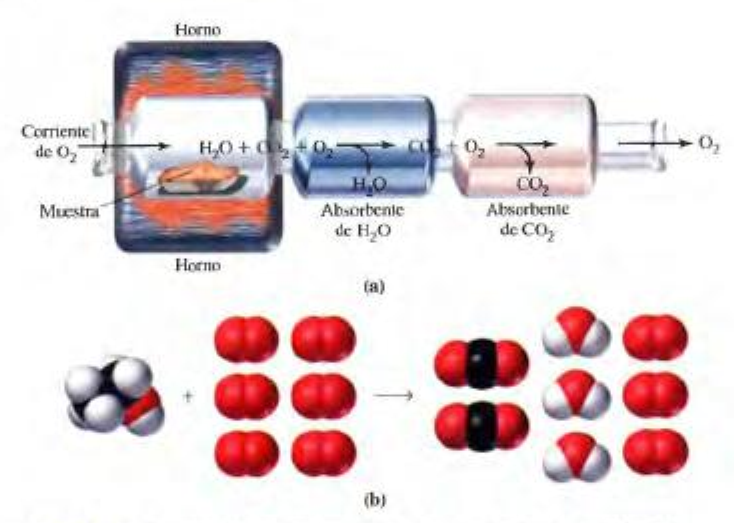
¿En qué medida se redondea para conseguir subíndices enteros en una fórmula empírica y qué factores se deben utilizar para convertir números fraccionarios a enteros?

El redondeo justificado depende de la precisión del análisis elemental realizado. Por tanto, no hay una regla fija sobre la materia. Para los ejemplos de este texto, si se lleva a cabo el cálculo manteniendo todas las cifras significativas posibles, generalmente se puede redondear un subíndice en una o dos centésimas, a un número entero (por ejemplo, 3,98 se redondea a 4). Si la desviación es mayor que ésta, puede ser necesario ajustar los subíndices a valores enteros multiplicándolos por la constante apropiada. Para elegir esta constante, es útil examinar el valor equivalente decimal de algunas fracciones comunes: 0,50 = 1/2; 0,333 = 1/3; 0,25 = 1/4; 0,20 = 1/5; y así sucesivamente. Por ejemplo, para el subíndice 1,25 utilizamos el factor 4. Es decir, 1,25 = 5/4, y 5/4 × 4 = 5.

Análisis de los productos de la combustión

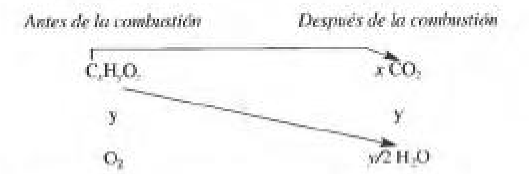
La Figura 3.5 ilustra un método experimental para establecer la fórmula empírica de compuestos que se queman fácilmente, como los compuestos que contienen carbono e





▲ **FIGURA 3.5 Aparato para realizar un análisis de los productos de la combustión**
(a) El gas oxígeno pasa a través del tubo de combustión que contiene la muestra que va a ser analizada. Esta parte del aparato está dentro de un horno de alta temperatura. Los productos de la combustión son absorbidos a la salida del horno, el vapor de agua por perclorato de magnesio y el dióxido de carbono gas por hidróxido de sodio, obteniéndose carbonato de sodio. La diferencia en la masa de los absorbentes, antes y después de la combustión, proporciona las masas de H_2O y CO_2 producidas en la reacción de combustión. **(b)** Descripción molecular de la combustión del etanol. Cada molécula de etanol produce dos moléculas de CO_2 y tres moléculas de H_2O. La combustión se produce con exceso de oxígeno de forma que al final de la reacción hay moléculas de oxígeno presentes. Observe que la masa se conserva.

hidrógeno con oxígeno, nitrógeno y algunos otros elementos. En el *análisis de los productos de la combustión*, una muestra de masa conocida de un compuesto se quema en una corriente de gas oxígeno. El vapor de agua y el gas dióxido de carbono producidos en la combustión, son absorbidos por sustancias apropiadas. El aumento de masa de estas sustancias absorbentes se corresponde con las masas de agua y dióxido de carbono. Podemos plantearlo de la siguiente manera. Los subíndices *x, y, z*, son números enteros cuyos valores no conocemos inicialmente.



Después de la combustión, todos los átomos de C de la muestra se encuentran en el CO_2. Todos los átomos de H aparecen en el H_2O. Además, la única fuente de estos átomos de carbono e hidrógeno es la muestra que se está analizando. Los átomos de oxígeno en el CO_2 y el H_2O pueden proceder parcialmente de la muestra y del gas oxígeno consumido en la combustión. Tenemos que determinar la cantidad de oxígeno en la muestra de forma indirecta. Estas ideas se aplican en el Ejemplo 3.6.

EJEMPLO 3.6

Determinación de una fórmula empírica a partir de los datos del análisis de los productos de la combustión. La vitamina C es indispensable para la prevención del escorbuto y en dosis grandes puede ser efectiva para evitar los resfriados. La combustión de una muestra de 0,2000 g de este compuesto formado por carbono, hidrógeno y oxígeno produce 0,2998 g de CO_2 y 0,0819 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de la vitamina C?

Solución

Podemos basar el cálculo directamente en la muestra de 0,2000 g. Lo único que necesitamos hacer es calcular el número de moles de C, H y O presentes en la muestra. Una vez que hayamos hecho esto, podemos escribir la fórmula empírica por el método presentado anteriormente. Sin embargo hay una complicación. Podemos obtener fácilmente el número de moles de C y H a partir de las cantidades producidas de CO_2 y H_2O. Pero para obtener el número de moles de O en la muestra, debemos conocer la masa de oxígeno presente. Únicamente podemos obtener la masa de oxígeno por diferencia. Por tanto, estamos obligados a calcular las masas de C y H, así como sus cantidades en moles.

$$? \text{ mol C} = 0{,}2998 \text{ g } CO_2 \times + \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44{,}010 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2}$$
$$= 0{,}006812 \text{ mol C}$$
$$? \text{ g C} = 0{,}006812 \text{ mol C} \times \frac{12{,}011 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}$$
$$= 0{,}08182 \text{ g C}$$
$$? \text{ mol H} = 0{,}0819 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } H_2O}$$
$$= 0{,}00909 \text{ mol H}$$
$$? \text{ g H} = 0{,}00909 \text{ mol H} \times \frac{1{,}008 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}}$$
$$= 0{,}00916 \text{ g H}$$

Ahora podemos obtener la masa de O en la muestra de vitamina C, por diferencia.

$$? \text{ g O} = 0{,}2000 \text{ g muestra} - 0{,}08182 \text{ g C} - 0{,}00916 \text{ g H} = 0{,}1090 \text{ g O}$$

y después el número de moles de O.

$$? \text{ mol O} = 0{,}1090 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 0{,}006813 \text{ mol O}$$

Como subíndices de prueba para la fórmula empírica podemos escribir

$$C_{0,006812}H_{0,00909}O_{0,006813}$$

A continuación, dividimos cada subíndice por el más pequeño, 0,006812, obteniéndose

$$CH_{1,33}O$$

Finalmente multiplicamos cada subíndice por 3 (porque $3 \times 1{,}33 = 3{,}99 \approx 4.00$).

Fórmula empírica de la vitamina C: $C_3H_4O_3$

▶ Un método alternativo para establecer una fórmula empírica a partir de los datos del análisis de los productos de la combustión consiste en calcular la composición centesimal, en masa, del compuesto y después proceder como en el Ejemplo 3.5.

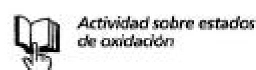
Ejemplo Práctico A: El propionato de isobutilo es la sustancia que proporciona el aroma al extracto de ron. La combustión de una muestra de 1,152 g de este compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno produce 2,726 g de CO_2 y 1,116 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del propionato de isobutilo?

Ejemplo Práctico B: La combustión completa de una muestra de 1,505 g de tiofeno, compuesto formado por carbono, hidrógeno y azufre, produce 3,149 g de CO_2, 0,645 g de H_2O, y 1,146 g de SO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del tiofeno? (Sugerencia: todo el azufre aparece como SO_2.)

Acabamos de ver cómo pueden utilizarse las reacciones de combustión para analizar sustancias químicas, pero no todas las muestras pueden quemarse fácilmente. Afortunadamente, hay otros tipos de reacciones que pueden utilizarse para los análisis químicos.

Además, los métodos modernos en química se apoyan mucho más en medidas físicas realizadas con instrumentos que en reacciones químicas. Citaremos algunos de estos métodos más adelante.

3.4 Estados de oxidación: un instrumento útil para describir los compuestos químicos



La mayor parte de los conceptos básicos en química están relacionados con propiedades o fenómenos que pueden medirse. Aunque en algunos casos, un concepto se diseña para conseguir propósitos específicos, más por conveniencia que por poseer un significado fundamental. Este es el caso del **estado de oxidación** (número de oxidación),* que está relacionado con el número de electrones que un átomo pierde, gana, o bien parece que utiliza para unirse a otros átomos en los compuestos.

Considere el NaCl. En este compuesto, un átomo de Na, un metal, cede un electrón a un átomo de Cl, un no metal. El compuesto está formado por iones Na^+ y Cl^-, (*véase* Figura 3.3). El Na está en el estado de oxidación +1 y el Cl^-, –1.

En el $MgCl_2$, cada átomo de Mg pierde dos electrones para convertirse en Mg^{2+}, y cada átomo de Cl gana un electrón para convertirse en Cl^-. Así, en el NaCl, el estado de oxidación del Cl es –1, pero el del Mg es +2. Si tomamos la *suma* de los estados de oxidación de todos los átomos (iones) en una unidad fórmula de $MgCl_2$, obtenemos $+2 - 1 - 1 = 0$.

En la molécula de Cl_2, los dos átomos de Cl son idénticos y deberían tener el *mismo* estado de oxidación. Pero si su suma es cero, cada estado de oxidación debe ser cero. Así, el estado de oxidación de un átomo puede variar, dependiendo del compuesto en el que se encuentre. En la molécula H_2O, asignamos *arbitrariamente* al H el estado de oxidación +1. Entonces, debido a que la suma de los estados de oxidación debe ser cero, el estado de oxidación del oxígeno debe ser –2.

A partir de estos ejemplos, se puede ver que son necesarios algunos convenios o reglas para asignar los estados de oxidación. Las siete siguientes reglas son suficientes para ello en la mayor parte de los casos de este texto, teniendo en cuenta que: *Cuando parece que dos reglas se contradicen, lo que sucede a menudo, debe seguirse la regla que aparece primero en la lista.* En el Ejemplo 3.7 se dan algunos ejemplos para cada regla y se aplican las reglas conjuntamente.

1. *El estado de oxidación (E.O.) de un átomo individual en un elemento libre (sin combinar con otros elementos) es 0.*
   [*Ejemplos*: el E.O. de un átomo de Cl aislado es 0; los dos átomos de Cl en la molécula Cl_2 tienen un E.O. de 0.]
2. La suma de l*os estados de oxidación de todos los átomos en*
   (a) *una especie neutra, es decir, un átomo aislado, una molécula, o una unidad fórmula, es 0.*
   [*Ejemplos:* la suma de los E.O. de todos los átomos en el CH_3OH y de todos los iones en el $MgCl_2$ es 0.]
   (b) *un ion es igual a la carga en el ion.*
   [*Ejemplos*: el E.O. del Fe en Fe^{3+} es +3. La suma de los E.O. de todos los átomos en el MnO_4^- es –1.]
3. *Los metales de Grupo 1 tienen en sus compuestos un E.O. de +1 y los metales de Grupo 2 tienen un E.O. de +2.*
   [*Ejemplos*: el E. O. del K es +1 en el KCl y en el K_2CO_3; el E.O. del Mg es +2 en el Mg Br_2 y en el $Mg(NO_3)_2$.]
4. *El E.O. del flúor en sus compuestos es –1.*
   [*Ejemplos*: el E. O. del F es –1 en el HF, ClF_3, y SF_6.]

* Debido a que el estado de oxidación se refiere a un número, el término *número de oxidación* se utiliza a menudo como un sinónimo. Utilizaremos los dos términos indistintamente.

▶ Las principales excepciones a la regla 5 aparecen cuando el H está unido a metales, como en LiH, NaH, y CaH_2; las excepciones a la regla 6 aparecen en los compuestos donde los átomos de O están unidos entre sí, como en el H_2O_2, y KO_2.

5. *El E.O. del hidrógeno en sus compuestos es +1.*
   [*Ejemplos*: el E.O. del H es +1 en el HI, H_2S, NH_3, y CH_4.]
6. *El E.O. del oxígeno en sus compuestos es −2.*
   [*Ejemplos*: el E.O. del O es −2 en H_2O, CO_2, y $KMnO_4$.]
7. *Los elementos del Grupo 17 en sus compuestos binarios con metales tienen un E.O. de −1; los elementos del Grupo 16, −2; y los elementos del Grupo 15, −3.*
   [*Ejemplos*: el E.O. del Br es −1 en el $MgBr_2$; el E.O. del S es −2 en el Li_2S; y el E.O. del N es −3 en el Li_3N.]



Actividad sobre la asignación de los estados de oxidación

EJEMPLO 3.7

Asignación de los estados de oxidación. ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento subrayado en cada uno de las siguientes especies químicas? **(a)** $\underline{P}_4$; **(b)** $\underline{Al}_2O_3$; **(c)** $\underline{Mn}O_4^-$; **(d)** $Na\underline{H}$; **(e)** $H_2\underline{O}_2$; **(f)** $\underline{Fe}_3O_4$.

Solución

(a) P_4: esta fórmula representa una molécula de fósforo elemental. Para un átomo de un elemento libre, el E.O. = 0 (regla 1). El E.O. del P en el P_4 es 0.

(b) Al_2O_3: la suma de los estados de oxidación de todos los átomos en esta unidad fórmula es 0 (regla 2). El E.O. del oxígeno es −2 (regla 6). La suma para los tres átomos de O es −6. La suma para los dos átomos de Al es +6. El E.O. del Al es +3.

(c) MnO_4^-: esta es la fórmula del *ion* permanganato. La suma de los estados de oxidación de todos los átomos en el ion es −1 (regla 2). La suma para los cuatro átomos de O es −8. El E.O. del Mn es +7.

(d) NaH: esta es una unidad fórmula del compuesto *iónico* hidruro de sodio. La regla 3 establece que el Na debería tener el E.O. +1. La regla 5 indica que el H también debería tener el E.O. +1. Si ambos átomos tuvieran E.O. +1, la suma para la unidad fórmula sería +2. Esto contradice la regla 2. *Las reglas 2 y 3 tienen preferencia sobre la regla 5.* El Na tiene E.O. +1; el valor total para la unidad fórmula es 0; y el E.O. del H es −1.

(e) H_2O_2: este es el peróxido de hidrógeno. La regla 5 establece que el H tiene E.O. +1, y tiene preferencia sobre la regla 6 (que dice que el oxígeno tiene E.O. −2). La suma de los estados de oxidación de los dos átomos de H es +2 y la de los dos átomos de O es −2. El E.O. del O es −1.

(f) Fe_3O_4: la suma de los estados de oxidación de los cuatro átomos de O es −8. Para los tres átomos de Fe la suma debe ser +8. El E.O. por átomo de Fe es 8/3 o $+2\frac{2}{3}$.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento subrayado en cada una de las siguientes especies químicas: $\underline{S}_8$; $\underline{Cr}_2O_7^{2-}$; $\underline{Cl}_2O$; $K\underline{O}_2$?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuál es el estado de oxidación del elemento subrayado en cada una de las siguientes especies químicas: $\underline{S}_2O_3^{2-}$; $\underline{Hg}_2Cl_2$; $K\underline{Mn}O_4$; $H_2\underline{C}O$?

En el apartado (f) del Ejemplo 3.7, obtuvimos la respuesta algo sorprendente de $+2\frac{2}{3}$ para el estado de oxidación de los átomos de hierro en el Fe_3O_4. Hasta entonces sólo habíamos visto estados de oxidación enteros. ¿Cómo aparece este número fraccionario? Generalmente procede de suponer que todos los átomos de un mismo elemento tienen el mismo estado de oxidación, en un compuesto dado. Normalmente es así, pero no siempre. Por ejemplo, el Fe_3O_4, probablemente está mejor representado por $FeO \cdot Fe_2O_3$, es decir, mediante una combinación de dos fórmulas unidad más simples. En el FeO el átomo de Fe está en el E.O. +2. En el Fe_2O_3, los *dos* átomos de Fe están en el E.O. +3. Cuando *promediamos* los estados de oxidación de los tres átomos de Fe, obtenemos un valor no entero $(2 + 3 + 3)/3 = 8/3 = 2\frac{2}{3}$.

A veces, también puede ser necesario «dividir» una fórmula en sus partes constituyentes antes de asignar los estados de oxidación. El compuesto iónico NH_4NO_3, por ejemplo, está

formado por los iones NH_4^+ y NO_3^-. El estado de oxidación del N en el NH_4^+ es −3, y en el NO_3^-, +5, y *no* queremos promediarlos. Es mucho más útil conocer los estados de oxidación de los átomos de N individuales que considerar un estado de oxidación medio de +1 para los dos átomos de N.

La primera aplicación de los estados de oxidación aparece en la nomenclatura de los compuestos químicos en la próxima sección.

3.5 Nomenclatura de los compuestos orgánicos e inorgánicos

En este Capítulo nos hemos referido a los compuestos normalmente por sus fórmulas, pero necesitamos darles nombres. Cuando conocemos el nombre de un compuesto, podemos buscar sus propiedades en un manual, localizar un producto químico en la estantería de un almacén, o discutir un experimento con un colega. Más adelante, veremos en el texto casos en los que compuestos diferentes tienen la misma fórmula. En estos casos veremos que es esencial distinguir los compuestos por el nombre. No podemos dar el mismo nombre a dos sustancias. Sin embargo, sí queremos que haya algunas similitudes en los nombres de sustancias similares (*véase* la Figura 3.6). Si todos los compuestos tuvieran un nombre vulgar o común, como el agua (H_2O), amoníaco (NH_3) o glucosa ($C_6H_{12}O_6$) tendríamos que aprender millones de nombres sin ninguna relación entre ellos, lo cual sería imposible.

Lo que necesitamos es un método *sistemático* para asignar nombres, una *nomenclatura*. Se utilizan varios sistemas e introduciremos cada uno de ellos en el momento apropiado. Los compuestos formados por carbono e hidrógeno o carbono e hidrógeno junto con oxígeno, nitrógeno y otros pocos elementos, son los **compuestos orgánicos**. Generalmente están considerados como una rama especial de la química con sus propias reglas de nomenclatura, la química *orgánica*. Los compuestos que no se ajustan a esta descripción son los **compuestos inorgánicos**. La rama de la química que estudia estos compuestos se denomina química *inorgánica*. En la próxima sección consideraremos la nomenclatura de los compuestos inorgánicos, y en la sección 3.7 introduciremos la nomenclatura de los compuestos orgánicos.

3.6 Nombres y fórmulas de los compuestos inorgánicos

Compuestos binarios de metales y no metales

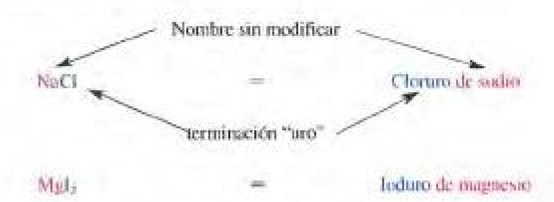
Los **compuestos binarios** son los que están formados por *dos* elementos. Si uno de los elementos es un metal y el otro un no metal, el compuesto binario normalmente está for-



▲ **FIGURA 3.6 Dos óxidos de plomo**
Estos dos compuestos contienen los mismos elementos, plomo y oxígeno, pero en proporciones diferentes. Sus nombres y fórmulas deben estar de acuerdo con este hecho: óxido de plomo(IV) = PbO_2 (pardo-rojizo); óxido de plomo(II) = PbO (amarillo).

mado por iones, es decir, es un compuesto binario iónico. Para nombrar un compuesto binario de un metal y un no metal

- escriba el nombre del no metal, con la terminación en "uro", seguido por
- el nombre del metal *sin modificar*



Los compuestos iónicos, aunque están formados por iones positivos y negativos, deben ser *eléctricamente neutros*. La carga neta o total de los iones en una unidad fórmula debe ser *cero*. Esto significa que hay *un* Na^+ por *cada* Cl^- (en el NaCl); *un* Mg^{2+} por *cada dos* I^- (en el MgI_2); *dos* Al^{3+} por *cada tres* O^{2-} en el Al_2O_3; y así sucesivamente. La Tabla 3.1 incluye los nombres y símbolos de los iones sencillos formados por metales y no metales. Esta lista le resultará muy útil al escribir los nombres y fórmulas de los compuestos binarios de metales y no metales. Observe que los metales y no metales de los grupos principales forman iones relacionados con el número de su grupo, como vimos en la Sección 2.6. Los metales de transición, sin embargo, pueden formar varios iones; es importante distinguirlos a la hora de nombrar sus compuestos. Por ejemplo, el metal hierro, forma *dos* iones comunes, Fe^{2+} y Fe^{3+}. El primero se denomina *hierro (II)*, el segundo *hierro (III)*. Los números romanos colocados inmediatamente después del nombre del metal indican su estado de oxidación o simplemente la carga del ion. Así, el $FeCl_2$ cloruro de *hierro (II)* mientras que el $FeCl_3$, es cloruro de *hierro (III)*.

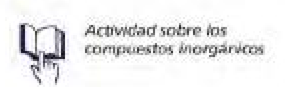


TABLA 3.1 Algunos iones sencillos

Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo
	Iones positivos (cationes)		
Ion litio	Li^+	Ion cromo(II)	Cr^{2+}
Ion sodio	Na^+	Ion cromo(III)	Cr^{3+}
Ion potasio	K^+	Ion hierro(II)	Fe^{2+}
Ion rubidio	Rb^+	Ion hierro(III)	Fe^{3+}
Ion cesio	Cs^+	Ion cobalto(II)	Co^{2+}
Ion magnesio	Mg^{2+}	Ion cobalto(III)	Co^{3+}
Ion calcio	Ca^{2+}	Ion cobre(I)	Cu^+
Ion estroncio	Sr^{2+}	Ion cobre(II)	Cu^{2+}
Ion bario	Ba^{2+}	Ion mercurio(I)	Hg_2^{2+}
Ion aluminio	Al^{3+}	Ion mercurio(II)	Hg^{2+}
Ion zinc	Zn^{2+}	Ion estaño(II)	Sn^{2+}
Ion plata	Ag^+	Ion plomo(II)	Pb^{2+}
	Iones negativos (aniones)		
Ion hidruro	H^-	Ion ioduro	I^-
Ion fluoruro	F^-	Ion óxido	O^{2-}
Ion cloruro	Cl^-	Ion sulfuro	S^{2-}
Ion bromuro	Br^-	Ion nitruro	N^{3-}

Un sistema más antiguo de nomenclatura que todavía se utiliza en alguna medida, usa dos terminaciones diferentes para distinguir entre dos compuestos binarios que contienen los mismos elementos pero en diferentes proporciones, como Cu_2O y CuO. En el Cu_2O, el estado de oxidación del cobre es +1, y en el CuO es +2. Al Cu_2O se le asigna el nombre de óxido cupr*oso* y al CuO, óxido cúpr*ico*. De forma análoga, $FeCl_2$ es cloruro ferr*oso* y $FeCl_3$ cloruro férr*ico*. La idea es utilizar la terminación *oso* para el estado de oxidación más bajo del metal e *ico* para el estado de oxidación más alto. El sistema *oso/ico* tiene varios inconvenientes y no lo utilizaremos en este texto. Por ejemplo, las terminaciones *oso/ico* no se pueden aplicar para nombrar los cuatro óxidos de vanadio: VO, V_2O_3, VO_2 y V_2O_5. Por tanto, no lo utilizaremos en este texto.

EJEMPLO 3.8

Escritura de fórmulas a partir del nombre del compuesto. Escriba las fórmulas de los compuestos óxido de bario, fluoruro de calcio y sulfuro de hierro (III).

Solución

Identifique en cada caso los cationes y sus cargas, basándose en el número del grupo de la tabla periódica o en los estados de oxidación que aparecen como números romanos: Ba^{2+}, Ca^{2+} y Fe^{3+}. Después identifique los aniones y sus cargas: O^{2-}, F^- y S^{2-}. Combine los cationes y aniones con los números relativos necesarios para obtener unidades fórmula eléctricamente *neutras*.

Óxido de bario	*un* Ba^{2+} y *un* O^{2-} = BaO
Fluoruro de calcio	*un* Ca^{2+} y *dos* F^- = CaF_2
Sulfuro de hierro(III)	*dos* Fe^{3+} y *tres* S^{2-} = Fe_2S_3

Observe que en el primer caso una unidad fórmula eléctricamente neutra resulta de la combinación de las cargas 2+ y 2–; en el segundo caso, 2+ y 2 × (1–); y en el tercer caso, 2 × (3+) y 3 × (2–).

Ejemplo Práctico A: Escriba las fórmulas del óxido de litio, fluoruro de estaño(II) y nitruro de litio.

Ejemplo Práctico B: Escriba las fórmulas para los compuestos: sulfuro de aluminio, nitruro de magnesio y óxido de vanadio (III).

EJEMPLO 3.9

Nombrar compuestos a partir de sus fórmulas. Escriba nombres aceptables para los compuestos Na_2S, AlF_3, Cu_2O.

Solución

Este ejercicio, generalmente, es más fácil que el del Ejemplo 3.8 porque lo único que se necesita hacer es nombrar los iones presentes. Sin embargo, debe saber que el cobre forma *dos* iones diferentes y que el catión en el Cu_2O es Cu^+, cobre(I).

Na_2S:	sulfuro de sodio
AlF_3:	fluoruro de aluminio
Cu_2O:	óxido de cobre(I)

Ejemplo Práctico A: Escriba los nombres de CsI, CaF_2, FeO, $CrCl_3$.

Ejemplo Práctico B: Escriba los nombres de CaH_2, CuCl, Ag_2S, Hg_2Cl_2.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué no utilizamos nombres como cloruro de sodio(I) para el NaCl y cloruro de magnesio(II) para el $MgCl_2$?

Cada uno de los nombres propuestos indica claramente el compuesto en cuestión, pero como regla general los químicos siempre escriben el *nombre más sencillo posible*. Los metales del Grupo 1 de la tabla periódica (como el Na) y los del Grupo 2 (como el Mg) tienen *sólo una forma iónica*, un estado de oxidación. Los números romanos que designan estos estados de oxidación son superfluos. Más adelante se discutirá cuáles son los elementos que pueden existir en varios estados de oxidación. Por ahora, utilice como guía la información de la Tabla 3.1.

Compuestos binarios entre dos no metales

Si los dos elementos de un compuesto binario son no metales en lugar de un metal y un no metal, se trata de un compuesto molecular. Sin embargo, el método para nombrar estos compuestos es semejante al que ya hemos visto. Por ejemplo,

$$HCl = \text{cloruro de hidrógeno}$$

En la fórmula escribimos primero el elemento con el estado de oxidación positivo y en el nombre, al final, HCl y *no* ClH.

Algunos pares de no metales forman más de un compuesto molecular binario sencillo, y necesitamos distinguirlos.

Generalmente indicamos los números relativos de los átomos mediante *prefijos*: *mono* = 1, *di* = 2, *tri* = 3, *tetra* = 4, *penta* = 5, *hexa* = 6, y así sucesivamente. Así, para los dos óxidos principales del azufre escribimos

$$SO_2 = \text{dióxido de azufre}$$
$$SO_3 = \text{trióxido de azufre}$$

y para el siguiente compuesto de boro y bromo

$$B_2Br_4 = \underline{\text{tetra}}\text{bromuro de }\underline{\text{di}}\text{boro}$$

En la Tabla 3.2 se dan ejemplos adicionales. Observe que en estos ejemplos el prefijo *mono* se trata de forma especial. No lo utilizamos para el primer elemento que se nombra. Así, el NO se llama monóxido de nitrógeno, *no monó*xido *de mono*nitrógeno. Finalmente, algunas sustancias tienen nombres comunes o vulgares que están tan establecidos que casi nunca utilizamos sus nombres sistemáticos. Por ejemplo,

$$H_2O = \text{agua (monóxido de dihidrógeno)}$$
$$NH_3 = \text{amoníaco } (H_3N = \text{mononitruro de trihidrógeno})$$



¿Está preguntándose...?

¿Por qué no se llama dicloruro de magnesio al $MgCl_2$ y tricloruro de hierro al $FeCl_3$?

Estos nombres indican claramente los compuestos que queremos nombrar, pero *no* se adaptan a los convenios que utilizan los químicos. Como el ion magnesio sólo puede ser Mg^{2+}, el nombre *cloruro de magnesio* sólo puede significar $MgCl_2$. De forma análoga, el *cloruro de hierro(III)* sólo puede referirse a un compuesto de Fe^{3+} y Cl^-, es decir, $FeCl_3$. Por otro lado, para nombrar los distintos óxidos de nitrógeno necesitamos prefijos (*mono, di, tri*...).

TABLA 3.2 Nombres de compuestos moleculares binarios

Fórmula	Nombre[a]
BCl_3	Tricloruro de boro
CCl_4	Tetracloruro de carbono
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
NO	Monóxido de nitrógeno
NO_2	Dióxido de nitrógeno
N_2O	Monóxido de dinitrógeno
N_2O_3	Trióxido de dinitrógeno
N_2O_4	Tetróxido de dinitrógeno
N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno
PCl_3	Tricloruro de fósforo
PCl_5	Pentacloruro de fósforo
SF_6	Hexafluoruro de azufre

[a]Cuando el prefijo termina en *a* o *o*, y el nombre del elemento empieza por *a* o *o*, eliminamos la vocal final del prefijo para facilitar la pronunciación. Por ejemplo, *monóxido* de carbono y no *monoóxido* de carbono, y *tetróxido* de dinitrógeno y no *tetraóxido* de dinitrógeno. Sin embargo, PI_3 es *triioduro* de fósforo y no *trioduro* de fósforo.

Ácidos binarios

Incluso aunque utilicemos nombres como cloruro de hidrógeno para compuestos moleculares binarios puros, a veces queremos resaltar que sus disoluciones acuosas son ácidas. Aunque los ácidos se discutirán más adelante con más profundidad, por ahora podemos reconocer estas sustancias y nombrarlas cuando veamos sus fórmulas, digamos que un *ácido* es una sustancia que produce iones hidrógeno (H^+)* cuando se disuelve en agua. *Ácidos binarios* son algunos compuestos formados por H y otros átomos no metálicos. El HCl cuando se disuelve en agua se ioniza o disocia en iones hidrógeno (H^+) e iones cloruro (Cl^-); es un ácido. El NH_3 en agua *no* es un ácido. Prácticamente no muestra tendencia a producir H^+ bajo ninguna condición. El NH_3 pertenece a una categoría complementaria de sustancias denominadas bases. En el capítulo 5 veremos que las bases producen iones OH^- en disolución acuosa.

Para nombrar los ácidos utilizamos el sufijo *hídrico* precedido por el nombre del otro no metal. Los ácidos binarios más importantes se muestran a continuación.

▶ El símbolo (aq) significa una sustancia en disolución acuosa.

HF(aq) = ácido fluor*hídrico*

HCl(aq) = ácido clor*hídrico*

HBr(aq) = ácido brom*hídrico*

HI(aq) = ácido iod*hídrico*

H_2S(aq) = ácido sulf*hídrico*

Iones poliatómicos

Los iones mostrados en la Tabla 3.1 (con excepción del Hg_2^{2+}) son iones *monoatómicos*, cada uno de ellos consiste en un sólo átomo. En los **iones poliatómicos** dos o más átomos se unen por enlaces covalentes. Estos iones son muy frecuentes y especialmente en-

* La especie que se produce en disolución acuosa en realidad es más compleja que el sencillo ion H^+. Este H^+ se combina con una molécula de H_2O para formar un ion conocido como ion hidronio, H_3O^+. Los químicos, utilizan a menudo el símbolo H^+ para el H_3O^+, y es lo que nosotros haremos hasta que discutamos este tema de forma más extensa en el Capítulo 5.



TABLA 3.3 Algunos iones poliatómicos frecuentes

Nombre	Fórmula	Compuesto representativo
Cation		
Ion amonio	NH_4^+	NH_4Cl
Aniones		
Ion acetato	$C_2H_3O_2^-$	$NaC_2H_3O_2$
Ion carbonato	CO_3^{2-}	Na_2CO_3
Ion hidrógeno carbonato[a] (o ion bicarbonato)	HCO_3^-	$NaHCO_3$
Ion hipoclorito	ClO^-	$NaClO$
Ion clorito	ClO_2^-	$NaClO_2$
Ion clorato	ClO_3^-	$NaClO_3$
Ion perclorato	ClO_4^-	$NaClO_4$
Ion cromato	CrO_4^{2-}	Na_2CrO_4
Ion dicromato	$Cr_2O_7^{2-}$	$Na_2Cr_2O_7$
Ion cianuro	CN^-	$NaCN$
Ion hidróxido	OH^-	$NaOH$
Ion nitrito	NO_2^-	$NaNO_2$
Ion nitrato	NO_3^-	$NaNO_3$
Ion oxalato	$C_2O_4^{2-}$	$Na_2C_2O_4$
Ion permanganato	MnO_4^-	$NaMnO_4$
Ion fosfato	PO_4^{3-}	Na_3PO_4
Ion hidrógeno fosfato[a]	HPO_4^{2-}	Na_2HPO_4
Ion dihidrógeno fosfato[a]	$H_2PO_4^-$	NaH_2PO_4
Ion sulfito	SO_3^{2-}	Na_2SO_3
Ion hidrógeno sulfito[a] (o ion bisulfito)	HSO_3^-	$NaHSO_3$
Ion sulfato	SO_4^{2-}	Na_2SO_4
Ion hidrógeno sulfato[a] (o ion bisulfato)	HSO_4^-	$NaHSO_4$
Ion tiosulfato	$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3$

[a] Los nombre de estos aniones a veces se escriben con una única pálabra, por ejemplo, hidrógenocarbonato, hidrógenofosfato, etc.

tre los no metales. En la Tabla 3.3 se muestran una serie de iones poliatómicos y compuestos que los contienen. A partir de esta tabla, puede ver que:

1. Los aniones poliatómicos son más frecuentes que los cationes poliatómicos. El catión poliatómico más común es el ion amonio, NH_4^+.
2. Muy pocos aniones poliatómicos llevan el sufijo *uro* en sus nombres. De los que se muestran aquí, sólo el CN^- (ion cianuro). Los sufijos más frecuentes son *ito* y *ato*, y algunos nombres llevan los prefijos *hipo* o *per*.
3. El *oxígeno* es un elemento común a muchos aniones poliatómicos, normalmente en combinación con otro no metal. Estos aniones se llaman **oxoaniones**.
4. Algunos no metales (como Cl, N, P y S) forman una serie de oxoaniones que contienen diferentes números de átomos de oxígeno. Sus nombres se relacionan con el estado de oxidación del átomo del no metal con el que se enlazan los átomos de O, que va desde *hipo* (el más bajo) a *per* (el más alto) de acuerdo con el esquema

Estado de oxidación creciente del no metal ⟶

hipo__ito   __ito   __ato   per__ato

Número creciente de átomos de oxígeno ⟶

5. Todos los oxoaniones comunes del Cl, Br e I tienen una carga 1–.

TABLA 3.4 Nomenclatura de algunos oxoácidos y sus sales

Estado de Oxidación	Fórmula del Ácido[a]	Nombre del Ácido[b]	Fórmula de la Sal[b]	Nombre de la Sal
Cl: +1	$HClO$	Ácido *hipo*clor*oso*	$NaClO$	*Hipo*clor*ito* de sodio
Cl: +3	$HClO_2$	Ácido clor*oso*	$NaClO_2$	Clor*ito* de sodio
Cl: +5	$HClO_3$	Ácido clór*ico*	$NaClO_3$	Clor*ato* de sodio
Cl: +7	$HClO_4$	Ácido *per*clór*ico*	$NaClO_4$	*Per*clor*ato* de sodio
N: +3	HNO_2	Ácido nitr*oso*	$NaNO_2$	Nitr*ito* de sodio
N: +5	HNO_3	Ácido nítr*ico*	$NaNO_3$	Nitr*ato* de sodio
S: +4	H_2SO_3	Ácido sulfur*oso*	Na_2SO_3	Sulf*ito* de sodio
S: +6	H_2SO_4	Ácido sufúr*ico*	Na_2SO_4	Sulf*ato* de sodio

[a] En todos estos ácidos los átomos de H están enlazados a los átomos de O y no al átomo no metálico central. A menudo las fórmulas se escriben de forma que reflejen este hecho, como HOCl en lugar de HClO y HOClO en lugar de $HClO_2$.

[b] En general, las terminaciones *ico* y *ato* se asignan a los compuestos en los que el átomo no metálico central tiene un estado de oxidación igual al número del grupo de la tabla periódica menos 10. Los compuestos de los halógenos son una excepción, ya que los nombres terminados en *ico* y *ato* se asignan a los compuestos en los que el halógeno tiene un estado de oxidación de +5, aunque el número del grupo es 17.

6. Algunas series de oxoaniones también contienen un número variable de átomos de H y se nombran de acuerdo con este número. Por ejemplo, HPO_4^{2-} es el ion *hidrógeno fosfato* y $H_2PO_4^-$, el ion *dihidrógeno fosfato.*
7. El prefijo *tío* significa que un átomo de oxígeno ha sido sustituido por un átomo de azufre. (El ion sulfato tiene *un* átomo de S y *cuatro* átomos de O; el ion tiosulfato tiene *dos* átomos de S y *tres* átomos de O.)

Oxoácidos

La mayoría de los ácidos son **compuestos ternarios.** Están formados por *tres* elementos diferentes, hidrógeno, y otros dos no metales. Si uno de los dos no metales es oxígeno, el ácido se llama **oxoácido**. También se pueden considerar los oxoácidos como combinaciones de iones hidrógeno (H^+) y oxoaniones. La forma de nombrar los oxoácidos es similar a la indicada para los oxoaniones, excepto que se utiliza la terminación *oso* en lugar de *ito* e *ico* en lugar de *ato*. En la Tabla 3.4 se muestran varios oxoácidos y también los nombres y las fórmulas de los compuestos en los que se ha sustituido el hidrógeno del oxoácido por un metal como el sodio. Estos compuestos se llaman *sales*; hablaremos más sobre ellos más adelante. Los ácidos son compuestos moleculares y las sales son compuestos iónicos.

EJEMPLO 3.10

Aplicación de las reglas en la nomenclatura de compuestos. Nombre los compuestos: **(a)** $CuCl_2$; **(b)** ClO_2; **(c)** HIO_4; **(d)** $Ca(H_2PO_4)_2$.

Solución

(a) En este compuesto el estado de oxidación del Cu es +2. Debido a que el Cu también puede estar en el estado de oxidación +1, debemos distinguir claramente entre los dos cloruros. $CuCl_2$ es cloruro de cobre(II).

(b) El Cl y el O son dos no metales. ClO_2 es un compuesto molecular binario llamado dióxido de cloro.

(c) El estado de oxidación del I es +7. De forma análoga a los oxoácidos que contienen cloro de la Tabla 3.4, llamamos a este compuesto ácido periódico.

RECUERDE

que el ClO_2 *no* es el ion clorito, no lleva carga neta. Además, no puede haber un compuesto llamado clorito. Un compuesto no puede estar formado únicamente por un sólo tipo de ion. ▶

(d) El anión poliatómico $H_2PO_4^-$ es el ion dihidrógeno fosfato. En el compuesto dihidrógeno fosfato de calcio existen dos aniones de este tipo por cada catión Ca^{2+}.

Ejemplo Práctico A: Nombre los compuestos: SF_6, HNO_2, $Ca(HCO_3)_2$, $FeSO_4$.

Ejemplo Práctico B: Nombre los compuestos: NH_4NO_3, PCl_3, HBrO, $AgClO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$.

EJEMPLO 3.11

Aplicación de las reglas en la escritura de fórmulas. Escriba la fórmula del compuesto: **(a)** tetrasulfuro de tetranitrógeno; **(b)** cromato de amonio; **(c)** ácido brómico; **(d)** hipoclorito de calcio.

Solución

(a) Las moléculas de este compuesto están formadas por *cuatro* átomos de N y *cuatro* átomos de S. La fórmula es N_4S_4.

(b) Hay dos iones amonio (NH_4^+) por cada ion cromato (CrO_4^{2-}). Ponga entre paréntesis el ion NH_4^+, seguido por el subíndice 2. La fórmula es $(NH_4)_2CrO_4$. Esta fórmula se lee como N-H-4, dos veces, C-R-O-4.

(c) La terminación ico para los oxoácidos de los halógenos, Grupo 17, corresponde al estado de oxidación +5 para el halógeno. El ácido brómico es $HBrO_3$, análogo al $HClO_3$ de la Tabla 3.4.

(d) Aquí hay *un* ion Ca^{2+} y *dos* iones ClO^- en una unidad fórmula. Esto conduce a la fórmula $Ca(ClO)_2$.

Ejemplo Práctico A: Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: trifluoruro de boro, dicromato de potasio, ácido sulfúrico, cloruro de calcio.

Ejemplo Práctico B: Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: nitrato de aluminio, decaóxido de tetrafósforo, hidróxido de cromo (III), ácido iódico.

RECUERDE
la importancia de la colocación adecuada del paréntesis en las fórmulas químicas. Si no lo pusiéramos, tendríamos $CaClO_2$, que es una fórmula *incorrecta*, tanto para el hipoclorito de calcio como para el clorito de calcio. ▶

Algunos compuestos de mayor complejidad

El compuesto de cobre que utilizó Joseph Proust para establecer la ley de las proporciones definidas (*véase* la Sección 2.1, Capítulo 2), se puede nombrar de varias maneras. Si busca el compuesto de Proust en un manual de minerales, lo encontrará como *malaquita* con la fórmula $Cu_2(OH)_2CO_3$. En un manual de aplicaciones farmacéuticas, este mismo compuesto aparece como *carbonato cúprico básico* con la fórmula $CH_2Cu_2O_5$. En un manual de química se encuentra como *dihidróxido carbonato de cobre (II)*, con la fórmula $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Lo que es importante comprender es que independientemente de la fórmula que se utilice, se obtiene siempre la misma masa molar, 221,12 g/mol, el mismo porcentaje, en masa, de cobre, 57,48 por ciento, la misma razón molar H/O (2 mol H/5 mol O), y así sucesivamente. En resumen, debemos ser capaces de interpretar una fórmula a pesar de la complejidad de su apariencia.

▶ En general, utilizamos puntos (·) para indicar que una fórmula está compuesta por dos o más fórmulas más sencillas.

Algunas sustancias complejas con las que nos encontramos habitualmente se conocen como hidratos. En un **hidrato** cada unidad fórmula del compuesto lleva asociadas un cierto número de moléculas de agua. Sin embargo, esto no significa que los compuestos estén «húmedos». Las moléculas de agua se encuentran incorporadas en la estructura sólida del compuesto. La siguiente fórmula indica *seis* moléculas de agua por unidad fórmula de $CoCl_2$.

$$CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$$

Utilizando el prefijo *hexa*, este compuesto se llama cloruro de cobalto(II) *hexa*hidratado. Su masa fórmula es la del $CoCl_2$ *más* la debida a seis moléculas de H_2O: 129,8 u +



▲ FIGURA 3.7
Efecto de la humedad sobre el $CoCl_2$.
Un trozo de papel de filtro se introdujo en una disolución acuosa de cloruro de cobalto (II) y después se dejó secar. Cuando se mantiene en aire seco el papel es de color azul ($CoCl_2$ anhidro). En aire húmedo, el papel se vuelve rosa ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$).

(6 × 18,02 u) = 237,9 u. Podemos hablar del porcentaje de agua, en masa, en un hidrato. Para $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, esto es

$$\% \, H_2O = \frac{(6 \times 18{,}02) \text{ g } H_2O}{237{,}9 \text{ g } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \times 100\% = 45{,}45\%$$

El agua presente en los compuestos con agua de hidratación, generalmente puede ser eliminada total o parcialmente por calentamiento. Cuando el agua se elimina totalmente, el compuesto resultante se dice que es *anhidro*, sin agua. Los compuestos anhidros se pueden utilizar para absorber el agua, como la utilización de perclorato de magnesio anhidro en el análisis de la combustión (*véase* la Figura 3.5). El $CoCl_2$ gana y pierde agua con bastante velocidad y esto se comprueba mediante un cambio de color. El $CoCl_2$ anhidro es azul, mientras que el hexahidrato es rosa. Este hecho puede utilizarse para construir un sencillo detector de humedad (*véase* la Figura 3.7).

3.7 Nombres y fórmulas de los compuestos orgánicos

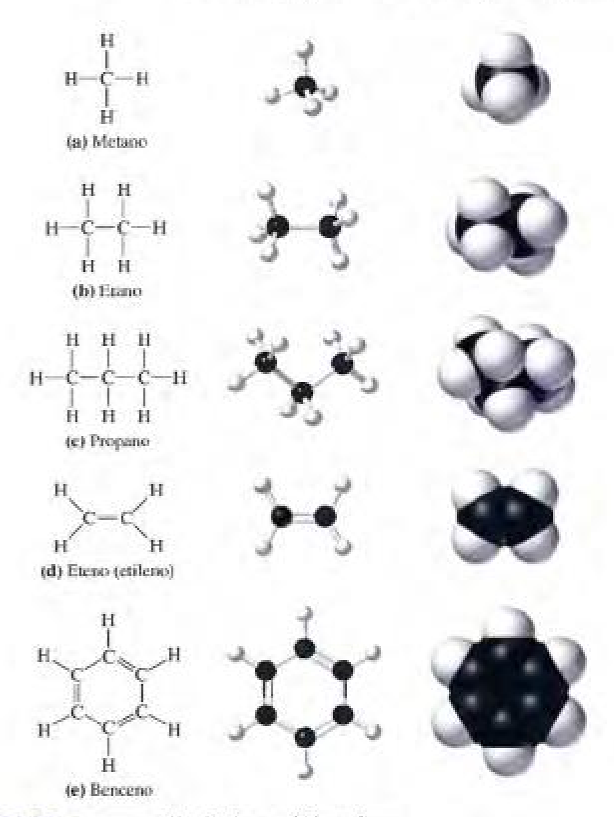
Los compuestos orgánicos abundan en la naturaleza. Los alimentos que tomamos están formados casi exclusivamente por compuestos orgánicos, que incluyen no solamente grasas que producen energía, hidratos de carbono y proteínas que forman los músculos sino también otros compuestos, en proporción de trazas, que proporcionan color, olor y sabor a los alimentos. Casi todos los combustibles, los utilizados en los automóviles, camiones, trenes o aviones, son mezclas de compuestos orgánicos denominados hidrocarburos. La mayor parte de las drogas producidas por las empresas farmacéuticas son compuestos orgánicos complejos, como los plásticos comunes. La variedad de los compuestos orgánicos es tan amplia que la *química orgánica* existe como un campo separado de la química.

La gran diversidad de compuestos orgánicos procede de la capacidad de los átomos de carbono para combinarse fácilmente con otros átomos de carbono y con átomos de ciertos elementos. Los átomos de carbono se unen para formar un esqueleto de cadenas o anillos a los que se unen otros átomos. Todos los compuestos orgánicos contienen átomos de carbono, casi todos contienen átomos de hidrógeno y muchos también tienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. Estas posibilidades permiten la existencia de un número ilimitado de diferentes compuestos orgánicos. La mayor parte son moleculares y unos pocos son iónicos.

La nomenclatura de los compuestos orgánicos utiliza una serie de reglas diferentes a los compuestos inorgánicos. Hay millones de compuestos orgánicos, muchos de ellos son moléculas de una gran complejidad y sus nombres son igualmente complicados. Es crucial, por tanto, un método sistemático para nombrar estos compuestos. El nombre habitual, llamado con frecuencia común o *vulgar* para el edulcorante sacarosa, es azúcar. El nombre sistemático es α-D-glucopiranosil-β-D-fructofuranósido. Sin embargo, por el momento, lo que necesitamos es reconocer los compuestos orgánicos y utilizar sus nombres comunes y en algunos casos el nombre sistemático. La nomenclatura sistemática de los compuestos orgánicos se verá con más detalle en el capítulo 27.

Hidrocarburos

Se denominan **hidrocarburos** a los compuestos que contienen únicamente carbono e hidrógeno. El hidrocarburo más sencillo contiene un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno, el metano, CH_4 (*véase* la Figura 3.8a). Al aumentar el número de átomos de carbono, el número de átomos de hidrógeno también aumenta de forma sistemática dependiendo del tipo de hidrocarburo. La complejidad de la química orgánica surge porque los átomos de carbono pueden formar cadenas y anillos y puede variar la naturaleza de los enlaces químicos entre los átomos de carbono. Los hidrocarburos que poseen solamente enlaces sencillos se denominan **alcanos**. El alcano más sencillo es el metano, seguido por el etano, C_2H_6 (*véase* la Figura 3.8b), y después el propano, C_3H_8, (*véase* la Figura 3.8c). El cuarto miembro de la serie, el butano, C_4H_{10}, se mostró en la Figura 3.2a. Observe que



▲ **FIGURA 3.8 Representación de algunos hidrocarburos**

cada miembro de la serie de los alcanos se forma a partir del anterior añadiendo un átomo de C y dos átomos de H.

Los nombres de los alcanos se componen de dos partes: una palabra raíz que indica el número de átomos de carbono (*véase* Tabla 3.5) y la terminación en *ano* (sufijo) que indica que la molécula es un alcano. Así, C_3H_8 es el propano y C_7H_{16} es el heptano.

Las moléculas de los hidrocarburos con uno o más enlaces dobles entre átomos de carbono se denominan *alquenos*. El alqueno más sencillo es el eteno (*véase* Figura 3.8d): su nombre consiste en la palabra raíz y la terminación en *eno*. El benceno, C_6H_6 (*véase* la Figura 3.8e), es una molécula con seis átomos de carbono con forma hexagonal. Las moléculas con estructuras relacionadas con el benceno constituyen una gran parte de los compuestos orgánicos conocidos.

En la Figura 3.2 se puede observar que el butano y el metilpropano tienen la misma fórmula molecular, C_4H_{10}, pero diferentes fórmulas estructurales. El butano se basa en una cadena de cuatro carbonos, mientras que en el metilpropano, un grupo $-CH_3$ llamado grupo *metilo* está unido al átomo de carbono central de la cadena de propano de tres átomos de carbono. El butano y el metilpropano son *isómeros*. Los **isómeros** son moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente ordenación de los átomos en el espacio. Al aumentar la complejidad de las moléculas orgánicas, las posibilidades de isomería aumentan notablemente.

TABLA 3.5 Raíz (o prefijo) que indica el número de átomos de carbono en las moléculas orgánicas sencillas

Raíz (prefijo)	Número de átomos de C
Met	1
Et	2
Prop	3
But	4
Pent	5
Hex	6
Hept	7
Oct	8
Non	9
Dec	10

EJEMPLO 3.12

Identificación de isómeros. ¿Son isómeros los siguientes pares de moléculas?

(a) $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$ y $CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$

(b)

```
CH3—CH—CH2—CH3        y        CH3—CH—CH2—CH2—CH3
    |                              |
    CH2—CH3                        CH3
```

Solución

Los isómeros tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras. Primero comprobamos si las fórmulas son las mismas. Si las fórmulas *no* son las mismas, significa que son compuestos *diferentes*. Si las fórmulas *son* las mismas *pueden* representar isómeros, pero sólo si las estructuras son *diferentes*.

(a) La fórmula molecular del primer compuesto es C_7H_{16} y la del segundo compuesto es C_8H_{18}. Las moléculas no son isómeros.

(b) Estas moléculas tienen la misma fórmula, C_6H_{14}, pero difieren en la estructura, son isómeros. La diferencia consiste en que en la primera estructura hay una cadena lateral metilo en el tercer átomo de carbono de una cadena de cinco carbonos y en la segunda estructura está en el segundo átomo de carbono. A partir de aquí, identificamos la cadena continua más larga de átomos de carbono e imaginamos que los átomos de carbono están numerados de forma que el grupo metilo se encuentra en el átomo de carbono con el número más bajo posible.

Ejemplo Práctico A: ¿Son isómeros los siguientes pares de moléculas?

(a) $CH_3C(CH_3)_2(CH_2)_3CH_3$ y $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$

(b)

```
CH3—CH—CH2—CH3             y        CH3—CH—CH2—CH—CH3
    |                                   |       |
    CH2—CH2—CH3                         CH3     CH3
```

Ejemplo Práctico B: ¿Son isómeros los siguientes pares de moléculas representadas por las siguientes fórmulas estructurales?

(a)

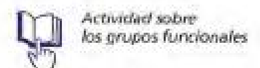
```
        CH2—CH2                    H2C—CH2
       /       \                    |   |
     CH         CH                 H2C—C   CH3
    /  \       /  \                   / \  /
 CH3    CH2       CH3                H   CH
                                          |
                                          CH3
```

(b)

```
 CH3        CH3               CH3        H
    \      /                     \      /
     C==C                         C==C
    /      \                     /      \
  H          H                 CH3        CH3
```

Grupos funcionales

Las cadenas de carbono proporcionan el esqueleto en el que uno o más átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por otros átomos o grupos de átomos. Esto se puede ilustrar con la molécula de alcohol que se encuentra en la cerveza, vino y licores. La molécula es *etanol*, CH_3CH_2OH, en la que uno de los átomos de hidrógeno del



(a) Etanol, o alcohol etílico

(b) Metanol, o alcohol metílico

(c) 1-Propanol, o alcohol propílico

(d) 2-Propanol, o alcohol isopropílico

▲ **FIGURA 3.9 Representación de algunos alcoholes**

etano es sustituido por un grupo —OH (*véase* Figura 3.9a). El nombre sistemático del etanol se obtiene a partir del nombre del alcano etano, con el sufijo *ol*. El sufijo *ol* indica la presencia de un grupo —OH en un tipo de moléculas orgánicas denominadas **alcoholes**.

Alcohol etílico es el nombre común del etanol, que también indica la unión del grupo —OH a la cadena hidrocarbonada del etano. Para nombrar la cadena del alcano como grupo, sustituya la terminación *ano* final por *il*, de forma que el etano se transforma en *etil*; alcohol etílico para CH_3CH_2OH. Con frecuencia sucede que el nombre común de un compuesto, en este caso alcohol, proporciona el nombre genérico para una clase completa de compuestos, es decir, todos los alcoholes poseen al menos un grupo —OH.

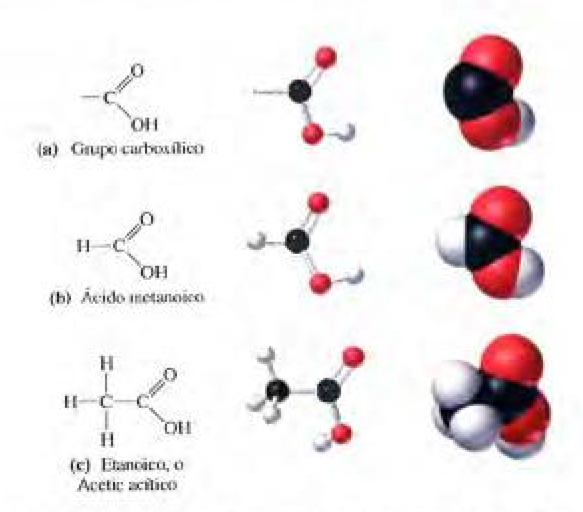
Otro alcohol frecuente es el *metanol*, o alcohol de madera, cuya fórmula es CH_3OH (*véase* Figura 3.9b). El nombre común del metanol es alcohol metílico. Es interesante observar que el alcohol de madera es un veneno peligroso, mientras que el alcohol de grano en la cerveza y el vino no tiene riesgo si se consume en cantidades moderadas.

El grupo —OH en los alcoholes es uno de los *grupos funcionales* que se encuentran en los compuestos orgánicos. Los **grupos funcionales** son átomos individuales o grupos atómicos que se unen a las cadenas o anillos carbonados de las moléculas orgánicas y proporcionan a las moléculas sus propiedades características. Los compuestos con el mismo grupo funcional, generalmente tienen propiedades semejantes. El grupo —OH se denomina grupo *hidroxilo*. A continuación se indican solamente algunos grupos funcionales y se tratarán con más detalle en el capítulo 27.

La presencia de grupos funcionales también aumenta la posibilidad de isómeros. Por ejemplo, sólo hay una molécula de propano, C_3H_8. Sin embargo, si se sustituye un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, existen dos posibilidades para el punto de unión: en uno de los átomos de C terminal o en el átomo de C central, lo que conduce a dos isómeros (*véase* la Figura 3.9c,d). El alcohol con el grupo —OH unido al átomo de carbono terminal se denomina habitualmente alcohol propílico, o sistemáticamente 1-propanol; el prefijo 1- indica que el grupo —OH se encuentra en el primero o en el último átomo de C. El alcohol con el grupo —OH unido al átomo de carbono central se denomina habitualmente como alcohol isopropílico o, sistemáticamente, 2- propanol; el prefijo 2- indica que el grupo —OH se encuentra en el segundo átomo de C de la cadena.

Otro grupo funcional importante es el grupo *carboxílico*, —COOH, que aporta propiedades ácidas a la molécula. El átomo de C en el grupo carboxílico se une a los dos átomos de O de dos maneras distintas. Uno de los enlaces es sencillo, por el que se une a un átomo de O que a su vez se une a un átomo de H, y el otro es un doble enlace con un átomo de O únicamente (*véase* la Figura 3.10a). El átomo de hidrógeno *ionizable* o *ácido* en el grupo carboxílico es el que se encuentra unido a un átomo de O. Los compuestos que contiene el grupo carboxilo se denominan **ácidos carboxílicos.** El primer ácido carboxílico procedente de los alcanos es el ácido *metanoico*, HCOOH (*véase* Figura 3.10b). En el nombre sistemático, *metano* significa *un* átomo de carbono y la terminación *oico* indica un ácido carboxílico. El nombre común del ácido metanoico es ácido fórmico, procedente de la palabra latina *formica*, que significa «hormiga». Las hormigas cuando pican, inyectan ácido fórmico, que es el responsable de la sensación de ardor que acompaña a la picadura.

El ácido carboxílico más sencillo que contiene dos átomos de carbono es el ácido *etanoico*, más conocido como ácido acético. La fórmula molecular es CH_3COOH y la estructura se muestran en la Figura 3.10c. El vinagre es una disolución de ácido acético en agua. En los siguientes ejemplos se introduce un nuevo grupo funcional, donde se sustituyen uno o más átomos de hidrógeno por átomos de halógeno (F, Cl Br, I). Cuando el flúor se encuentra como grupo funcional, su nombre es *fluoro*.



▲ **FIGURA 3.10 El grupo carboxílico y representación de dos ácidos carboxílicos**

EJEMPLO 3.13

Identificación de compuestos orgánicos. Clasifique cada uno de los siguientes compuestos:

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ **(b)** $CH_3CHClCH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

Solución

(a) En este hidrocarburo todos los enlaces carbono-carbono son sencillos. Este compuesto es un alcano.

(b) En esta molécula sólo hay enlaces sencillos y se ha sustituido un átomo de H por un átomo de Cl. Este compuesto es un cloroalcano.

(c) La presencia del grupo carboxílico en esta molécula, —CO_2H, significa que este compuesto es un ácido carboxílico.

(d) La presencia del grupo hidroxilo, —OH, en esta molécula, significa que el compuesto es un alcohol.

Ejemplo Práctico A: ¿Qué tipo de moléculas corresponde a las siguientes fórmulas?

(a) $CH_3CH_2CH_3$ **(b)** $ClCH_2CH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CHCHCH_3$

Ejemplo Práctico B: ¿Qué tipo de moléculas corresponde a estas fórmulas?

(a) $CH_3CH(OH)CH_3$ **(b)** $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$

(c) $CH_2ClCH_2CO_2H$ **(d)** $BrCHCHCH_3$

EJEMPLO 3.14

Nomenclatura de compuestos orgánicos. Nombre los siguientes compuestos:

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ **(b)** $CH_3CHFCH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CO_2H$ **(d)** $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

Solución

(a) La estructura es la de un alcano con una cadena de cinco carbonos, por lo que el compuesto es el pentano.

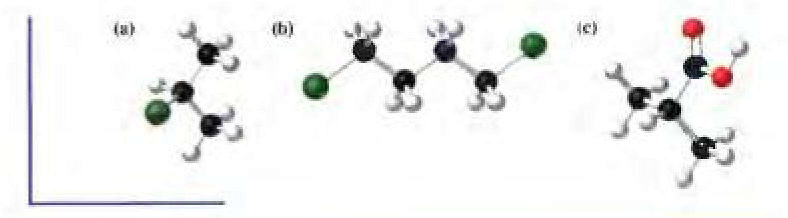
(b) La estructura es la de una molécula de fluoroalcano con el átomo de F en el segundo átomo de una cadena de cuatro carbonos. El compuesto se denomina 2-fluorobutano.

(c) En esta estructura la cadena es de tres átomos de carbono incluyendo el átomo de carbono final de un grupo carboxílico. El compuesto es el ácido propanoico.

(d) La estructura es la de un alcohol con el grupo hidroxilo en el tercer átomo de carbono de una cadena de cinco carbonos El compuesto se denomina 3-pentanol.

Ejemplo Práctico A: Nombre los siguientes compuestos: (a) $CH_3CH(OH)CH_3$, (b) $ICH_2CH_2CH_3$, (c) $CH_3CH(CH_3)CH_2CO_2H$, y (d) CH_3CHCH_2.

Ejemplo Práctico B: Nombre las moléculas que corresponden a los siguientes modelos de bolas y barras:



EJEMPLO 3.15

Obtención de fórmulas estructurales a partir de los nombres de los compuestos orgánicos. Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: **(a)** butano, **(b)** ácido butanoico, **(c)** 1-cloropentano, **(d)** 1-hexanol.

Solución

(a) La raíz *but* indica una estructura con una cadena de cuatro carbonos y el sufijo *ano* indica un alcano. No se indican grupos funcionales, por tanto la fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_2CH_3$.

(b) La terminación *oico* indica que el átomo de carbono final de la cadena de cuatro carbonos es parte de un grupo carboxílico. La fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_2CO_2H$.

(c) El prefijo *cloro* indica la sustitución de un átomo de H por un átomo de cloro y el número 1 indica que se encuentra en el primer átomo de C de la cadena carbonada. La palabra raíz *penta* significa que la cadena tiene cinco átomos de C. La fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_3CH_2Cl$.

(d) El sufijo *ol* indica la presencia del grupo hidroxilo en lugar de un átomo de H y el prefijo 1 indica que se encuentra en el primer átomo de C de la cadena. La raíz *hexa* significa que la cadena carbonada tiene seis átomos de C. La fórmula estructural condensada es $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$.

Ejemplo Práctico A: Escriba la fórmula estructural condensada de cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: **(a)** pentano, **(b)** ácido etanoico, **(c)** 1-iodooctano, **(d)** 1-pentanol.

Ejemplo Práctico B: Escriba la fórmula estructural condensada de cada uno de los siguientes compuestos orgánicos: **(a)** propeno, **(b)** 1-heptanol, **(c)** ácido cloroacético, **(d)** ácido hexanoico.

Resumen

Las fórmulas químicas, una vez establecidas, proporcionan mucha información sobre los compuestos químicos, sirviendo de base en la determinación de:

- masas fórmula o masas moleculares
- masas molares
- composiciones centesimales
- diversas relaciones entre los elementos presentes.

Las fórmulas químicas pueden relacionarse con las composiciones centesimales de los compuestos determinadas experimentalmente. Para los compuestos orgánicos esto implica normalmente el análisis de los productos de la combustión. Las fórmulas determinadas a partir de datos experimentales son fórmulas empíricas, que son las más simples posibles. Las fórmulas moleculares pueden relacionarse con las fórmulas empíricas cuando se conocen las masas moleculares experimentalmente.

Los compuestos se identifican por el nombre tanto como por su fórmula. La tabla periódica de los elementos, la clasificación de los elementos en metales y no metales y el estado de oxidación, se utilizan para nombrar y escribir las fórmulas de los compuestos binarios, iónicos y moleculares, los iones poliatómicos, los oxoácidos y sus sales, y los hidratos.

Los compuestos orgánicos se basan en el elemento carbono y frecuentemente presentan isomería. Los hidrocarburos contienen solamente carbono e hidrógeno. Las moléculas de alcanos contienen solamente enlaces sencillos y los alquenos contienen al menos un doble enlace.

Los grupos funcionales proporcionan propiedades distintivas a las moléculas orgánicas cuando sustituyen a los átomos de H en las cadenas o anillos de carbono. El grupo hidroxilo —OH está presente en los *alcoholes* y el grupo carboxílico —COOH en los *ácidos carboxílicos*.

Ejemplo de recapitulación

Las moléculas de un ácido dicarboxílico tienen *dos* grupos carboxilo (—COOH). Una muestra de 2,250 g de un ácido dicarboxílico se quema con exceso de oxígeno y produce 4,548 g de CO_2 y 1,629 g de H_2O. En otro experimento, se encontró que la masa molecular del ácido es 174 u. A partir de estos datos, ¿qué se puede deducir sobre la fórmula estructural de este ácido?

La solución requiere varias etapas, que podemos describir de la siguiente forma: (1) Utilice los datos del análisis de los productos de la combustión del compuesto para determinar su composición centesimal (como en el Ejemplo 3.6). (2) Determine la fórmula empírica a partir de la composición centesimal (como en el Ejemplo 3.5). (3). Obtenga la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica y la masa molecular. (4) Determine la forma en que podrían estar unidos en el ácido dicarboxílico los átomos de C, H y O.

1. *Determinación de la composición centesimal.* El cálculo del porcentaje de H en el compuesto se detalla a continuación.

$$? \text{ g H} = 1{,}629 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18{,}015 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \times \frac{1{,}00794 \text{ g H}}{1 \text{ mol H}} = 0{,}1823 \text{ g H}$$

$$\% \text{ H} = \frac{0{,}1823 \text{ g H}}{2{,}250 \text{ g compto.}} \times 100\% = 8{,}102\% \text{ H}$$

La masa del C y el porcentaje de C en el compuesto quemado se calculan de forma semejante obteniéndose 1,241 g de C y 55,16 por ciento de C.

El porcentaje de O en el compuesto se obtiene por diferencia, es decir,

$$\% \text{ O} = 100{,}00\% - 55{,}16\% \text{ C} - 8{,}102\% \text{ H} = 36{,}74\% \text{ O}$$

2. *Obtención de la fórmula empírica a partir de la composición centesimal.* Las masas de los elementos en 100,0 g del compuesto son

$$55{,}16 \text{ g C} \qquad 8{,}102 \text{ g H} \qquad 36{,}74 \text{ g O}$$

El número de moles de los elementos en 100,0 g de compuesto es

$$55{,}16 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12{,}01 \text{ g C}} = 4{,}593 \text{ mol C}$$

$$8{,}102 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1{,}00794} = 8{,}038 \text{ mol H}$$

$$36{,}74 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 2{,}296 \text{ mol O}$$

La fórmula de prueba, basada en el número de moles determinado aquí es

$$C_{4,593}H_{8,038}O_{2,296}$$

Divida todos lo subíndices por 2,296 y obtendrá

$$C_2H_{3,50}O$$

Multiplique todos los subíndices por dos. El resultado es la fórmula empírica $C_4H_7O_2$ (87 u).

3. *Obtención de la fórmula molecular*. La masa molecular determinada experimentalmente es 174 u, exactamente dos veces la masa molecular basada en la fórmula empírica. La fórmula molecular es $C_8H_{14}O_4$.

4. *Fórmula estructural del $C_8H_{14}O_4$.* La estructura debe contener dos grupos —COOH; estos grupos contienen los cuatro átomos de O, dos átomos de C y dos átomos de H. El resto de la estructura es C_6H_{12}. La forma más sencilla es ordenar los seis —CH_2 en una cadena de seis carbonos y unir los grupos —COOH en los dos extremos.

$$\text{HOOC} - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2 - \text{COOH}$$

Sin embargo, hay otras posibilidades con cadenas más cortas y ramificaciones, por ejemplo,

$$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$$

A partir de los datos disponibles, no podemos precisar más la solución.

Términos clave

ácido carboxílico (3.7)
alcano (3.7)
alcohol (3.7)
anión (3.1)
catión (3.1)
compuesto binario (3.6)
compuesto inorgánico (3.5)
compuesto iónico (3.1)
compuesto molecular (3.1)
compuesto orgánico (3.5)
compuesto ternario (3.6)
estado de oxidación (3.4)
fórmula empírica (3.1)
fórmula estructural (3.1)
fórmula molecular (3.1)
fórmula química (3.1)
grupo funcional (3.7)
hidrato (3.6)
hidrocarburo (3.7)
ion poliatómico (3.6)
isómero (3.7)
masa fórmula (3.2)
masa molar (3.2)
masa molecular (3.2)
oxoácido (3.6)
oxoanión (3.6)
unidad fórmula (3.1)

Atención a... Espectrometría de masas. Determinación de fórmulas moleculares



▲ Instrumentación para espectrometría de masas.

En las Figuras 2.14 y 2.15 vimos cómo se determinan las masas y las abundancias relativas de los isótopos de un elemento mediante espectrometría de masas haciendo posible la determinación de masas atómicas medias ponderadas.

Si los iones analizados por espectrometría de masas son iones *moleculares*, los datos experimentales conducen a una masa *molecular*. Por ejemplo, se encuentra por espectrometría de masas que la masa molecular de la vitamina C es 176 u. Combinando este dato con la fórmula empírica obtenida en el Ejemplo 3.6 ($C_3H_4O_3$), obtenemos la fórmula molecular verdadera, $C_6H_8O_6$ (es decir, 176 u = 2 × 88 u).

En realidad, la espectrometría de masas es capaz de proporcionar mucha más información que las masas moleculares. Puede dar información sobre las *estructuras* de las moléculas. Para comprobar esto, consideremos el 2-metilpentano, que tiene una masa molar de 86 u. La ionización se produce cuando un electrón energético de un haz de rayos catódicos choca con una molécula. La molécula se convierte en el ion $[CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2]^+$ y el electrón arrancado se incorpora al haz de rayos catódicos junto con el electrón original.

El electrón del haz de rayos catódicos que choca, tiene suficiente energía para producir la ionización y transferir parte de su exceso de energía al ion molecular. Cuando esta energía se distribuye en el ion, algunos enlaces del ion se rompen produciendo fragmentos. Algunos de estos fragmentos tienen una unidad de carga positiva y se detectan en el espectro de masas. Otros fragmentos son especies neutras y no son detectadas. El esquema de fragmentación que se muestra a continuación incluye las razones masa/carga (m/z) de los iones formados.

Ionización:

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3 + e^- \longrightarrow \left[CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3\right]^+ + 2\,e^-$$

Fragmentación:

$$\underset{m/z\,=\,86}{\left[CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3\right]^+} \nearrow \underset{m/z\,=\,71}{\left[CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H\right]^+} + CH_3$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2 + \underset{m/z\,=\,43}{\left[\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3\right]^+}$$

$$\searrow CH_3CH_2 + \underset{m/z\,=\,57}{\left[CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3\right]^+}$$

Cuestiones de repaso

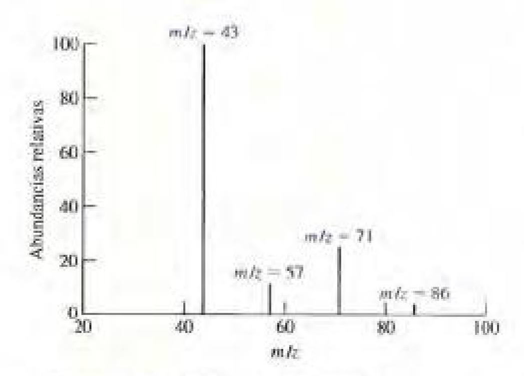
1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** unidad fórmula; **(b)** S_8; **(c)** compuesto iónico; **(d)** oxoácido; **(e)** hidrato.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** molécula de un elemento; **(b)** fórmula estructural; **(c)** estado de oxidación; **(d)** determinación del carbono-hidrógeno-oxígeno por análisis de los productos de la combustión.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** compuesto iónico y molecular; **(b)** fórmula empírica y molecular; **(c)** nombre sistemático y vulgar o común; **(d)** ácido binario y ternario.
4. Explique el significado de cada uno de los siguientes términos y aplíquelos al elemento oxígeno: **(a)** masa atómica; **(b)** masa molecular; **(c)** masa molar.
5. Calcule el número total de **(a)** átomos en una molécula de nitroglicerina, $C_3H_5(NO_3)_3$; **(b)** átomos en 0,00102 mol de C_2H_6; **(c)** átomos de F en 12,15 mol de $C_2HBrClF_3$.
6. Calcule la *masa* en gramos, de **(a)** 7,34 mol de N_2O_4; **(b)** $3{,}16 \times 10^{24}$ moléculas de O_2; **(c)** 18,6 mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; **(d)** $4{,}18 \times 10^{24}$ moléculas de $C_2H_4(OH)_2$.
7. Calcule el número de moles de Br_2 en una muestra formada por **(a)** $8{,}08 \times 10^{22}$ moléculas de Br_2; **(b)** $2{,}17 \times 10^{24}$ átomos de Br; **(c)** 11,3 kg de bromo; **(d)** 2,65 L de bromo líquido (d = 3,10 g/mL).
8. El aminoácido metionina es indispensable en la dieta humana. Su fórmula molecular es $C_5H_{11}NO_2S$. Determine **(a)** su masa molecular; **(b)** el número de moles de átomos de H por mol de metionina; **(c)** el número de gramos de C por mol de

En el espectro de masas de la Figura 3.11 asignamos arbitrariamente un valor de 100 al ion presente más abundante ($m/z = 43$) y expresamos la abundancia relativa de los otros iones respecto a este pico. El espectro de masas del 3-metilpentano que se muestra en la Figura 3.12 se diferencia de forma significativa del espectro de su isómero 2-metilpentano. Se puede destacar que el pico de referencia con valor 100 ahora tiene $m/z = 57$. Esto es debido a que hay *dos* posibles modos de fragmentación que conducen a la formación del ion $[CH_2CH(CH_3)_2]^+$ como se muestra al lado derecho.

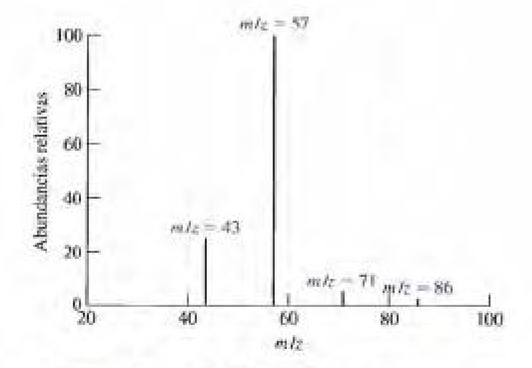
El hidrocarburo C_6H_{14} tiene en total *cinco* isómeros. Cada uno tiene un espectro de masas único y las diferencias entre ellos pueden explicarse aplicando un conjunto de reglas que explican el modelo de fragmentación. No se necesita insistir más en el punto principal de esta discusión: la espectrometría de masas nos permite establecer las fórmulas moleculares y las fórmulas estructurales.

$$[CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3]^+ \longrightarrow [CH_3CH_2CH(CH_3)]^+ + CH_2CH_3 \quad (m/z = 57)$$

$$[CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3]^+ \longrightarrow CH_3CH_2 + [CH(CH_3)CH_2CH_3]^+ \quad (m/z = 57)$$



▲ **FIGURA 3.11 Espectro de masas parcial del 2-metilpentano**
Se muestran solamente los picos de los cuatro iones moleculares que se describen en el texto.



▲ **FIGURA 3.12 Espectro de masas parcial del 3-metilpentano.**
Los mismos cuatro picos mostrados en la Figura 3.11.

metionina; (**d**) el número de átomos de C en 9,07 mol de metionina.

9. Calcule el porcentaje en masa de H en el hidrocarburo decano, $C_{10}H_{22}$.
10. Calcule el porcentaje en masa de O en el mineral malaquita, $Cu_2(OH)_2CO_3$.
11. Calcule el porcentaje en masa de H_2O en el hidrato $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.
12. Calcule el porcentaje en masa del elemento indicado en cada uno de los siguientes apartados.
    (**a**) Pb en plomo tetraetilo, $Pb(C_2H_5)_4$, muy utilizado en el pasado como aditivo antidetonante en la gasolina.
    (**b**) Fe en el azul de Prusia, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, un pigmento utilizado en pinturas y tintas.
    (**c**) Mg en la clorofila, $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$, el pigmento verde de las células vegetales.
13. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de las siguientes moléculas tiene *el mayor* porcentaje en masa de azufre: SO_2, S_2Cl_2, Na_2S, $Na_2S_2O_3$, o CH_3CH_2SH.
14. El dietilénglicol utilizado como anticongelante en aviación, es un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno con 45,27 por ciento de C y 9,50 por ciento de H, en masa. ¿Cuál es su fórmula empírica?
15. El glutamato de monosodio se utiliza para realzar el sabor de los alimentos, tiene la composición, 13,6 por ciento de Na, 35,5 por ciento de C, 4.8 por ciento de H, 8,3 por ciento de N, 37,8 por ciento de O, en masa. ¿Cuál es la fórmula empírica del glutamato de monosodio?
16. Un compuesto de C, H y O, conocido como ácido tereftálico, se utiliza en la fabricación del dracón, tereftalato de polietileno. Su masa molecular es 166,1 u y se ha encontrado por análisis de los productos de la combustión, que tiene 57,83 por

ciento de C y 3,64 por ciento de H en masa. ¿Cuál es la fórmula molecular del ácido tereftálico?

17. El ibuprofeno es un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, utilizado como analgésico. Cuando se quema por completo una muestra de 2,174 g, se obtienen 6,029 g de CO_2 y 1,709 g de H_2O.
(a) ¿Cuál es la composición porcentual en masa del ibuprofeno?
(b) ¿Cuál es la fórmula empírica del ibuprofeno?

18. Un óxido de cromo utilizado en cromados tiene una masa fórmula de 100,0 u y contiene *cuatro* átomos por unidad fórmula. Establezca la fórmula de este compuesto *con un mínimo de cálculo.*

19. Dos óxidos de azufre tienen masas moleculares casi idénticas. Uno de ellos tiene 40,05 por ciento de S. ¿Cuáles son las fórmulas posibles más sencillas para los dos óxidos?

20. Complete la información que falta, nombre o fórmula, para cada *ion*.

(a) plomo(II), __	**(b)** __, Co^{3+}
(c) __, Ba^{2+}	**(d)** cromo(II), __
(e) periodato, __	**(f)** __, ClO_2^-
(g) oro(III), __	**(h)** __, HSO_3^-
(i) hidrógeno carbonato, __	**(j)** cianuro, __

21. Nombre los compuestos **(a)** KBr; **(b)** $SrCl_2$; **(c)** ClF_3; **(d)** N_2O_4; **(e)** PCl_5.

22. Nombre los compuestos **(a)** KCN; **(b)** HClO; **(c)** $(NH_4)_2SO_4$; **(d)** KIO_3.

23. Indique el estado de oxidación del elemento subrayado en **(a)** Zn; **(b)** BaS; **(c)** NO_2^-; **(d)** HNO_2; **(e)** VO^{2+}; **(f)** $H_2PO_4^-$.

24. Escriba las fórmulas correctas para los compuestos **(a)** bromuro de magnesio; **(b)** óxido de bario; **(c)** acetato de mercurio(II); **(d)** oxalato de hierro(III); **(e)** perclorato de estroncio; **(f)** hidrógeno sulfato de potasio; **(g)** tricloruro de nitrógeno; **(h)** pentafluoruro de bromo.

25. Indique el nombre de cada uno de los siguientes ácidos: **(a)** $HClO_3$; **(b)** H_2SO_3; **(c)** H_2Se; **(d)** HNO_2.

26. Indique la fórmula de cada uno de los siguientes ácidos: **(a)** ácido iodhídrico; **(b)** ácido nítrico; **(c)** ácido fosfórico; **(d)** ácido sulfúrico.

27. ¿Cuál de los siguientes nombres es más apropiado para la molécula que se muestra a continuación? **(a)** alcohol butílico, **(b)** 2-butanol, **(c)** 1-butanol, **(d)** etiletanol.

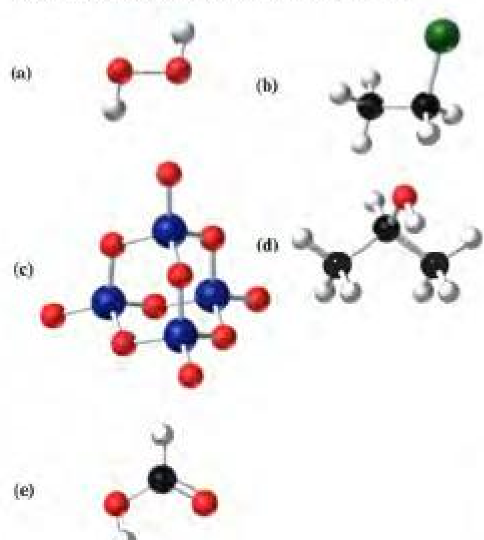
```
      H    H    OH   H
      |    |    |    |
 H ─  C ─  C ─  C ─  C ─ H
      |    |    |    |
      H    H    H    H
```

28. ¿Cuál de los siguientes nombres es más apropiado para la molécula $CH_3(CH_2)_2COOH$: **(a)** ácido dimetilenacético, **(b)** ácido propiónico, **(c)** ácido butanoico, **(d)** oxobutilalcohol?

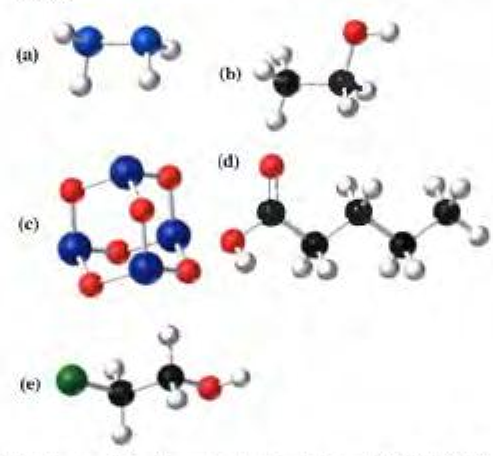
Ejercicios

Representación de moléculas

29. Indique las fórmulas moleculares para las moléculas que se representan a continuación mediante los modelos de bolas y barras. Utilice el esquema de color de la Sección 3.1.



30. Indique las fórmulas moleculares para las moléculas que se representan a continuación mediante los modelos de bolas y barras.



31. Indique las fórmulas estructurales de las moléculas que se muestran en el Ejercicio 29 (b), (d) y (e).

32. Indique las fórmulas estructurales de las moléculas que se muestran en el Ejercicio 30 (b), (d) y (e).

La constante de Avogadro y el mol

33. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes cantidades tiene el mayor número de átomos de S: 0,12 mol de azufre sólido, S_8; 0,50 mol de S_2O gaseoso; 65 g de SO_2 gaseoso; 75 mL de tiofeno líquido, C_4H_4S (d = 1,064 g/mL).

34. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de las siguientes cantidades tiene el mayor número de átomos de N: 50,0 g de N_2O; 17,0 g de NH_3; 150 mL de piridina líquida, C_5H_5N (d = 0,983 g/mL); 1,0 mol de N_2.

35. Calcule la *masa*, en gramos, de
(**a**) $6{,}25 \times 10^{-2}$ mol de P_4;
(**b**) $4{,}03 \times 10^{24}$ moléculas de ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$;
(**c**) una cantidad del aminoácido lisina, $C_6H_{14}N_2O_2$, que contiene 1,15 mol de átomos de N.

36. Calcule el número de *moles* de
(**a**) N_2O_4 en una muestra de 82,5 g;
(**b**) átomos de N en una muestra de 106 g de $Mg(NO_3)_2$;
(**c**) átomos de N en una muestra de $C_7H_5(NO_2)_3$ que tiene el mismo número de átomos de O que 56,5 g de $C_6H_{12}O_6$.

37. En el azufre rómbico, los átomos de S se unen en moléculas S_8 (*véase* la Figura 3.4). Si la densidad del azufre rómbico es 2,07 g/cm^3, calcule para un cristal de 0,568 mm^3 de volumen: (**a**) el número de moles de S_8 presentes; (**b**) el número total de átomos de S.

38. El contenido de hemoglobina en la sangre es aproximadamente 15,5 g /100 mL de sangre. La masa molar de la hemoglobina es aproximadamente 64.500 g/mol, y hay cuatro átomos de hierro (Fe) en una molécula de hemoglobina. ¿Cuántos átomos de Fe hay aproximadamente en los 6 L de sangre de un adulto medio?

Fórmulas químicas

39. Explique cuál o cuales de las siguientes proposiciones son correctas en relación a la glucosa o azúcar de la sangre, $C_6H_{12}O_6$.
(**a**) Los porcentajes en masa de C y O son los mismos que en el CO.
(**b**) La razón de átomos de C, H, y O, es la misma que en la dihidroxiacetona, $(CH_2OH)_2CO$.
(**c**) Las proporciones de C y O, en masa, son iguales.
(**d**) El porcentaje más alto en masa es el de H.

40. Explique cuál o cuáles de las siguientes proposiciones son correctas para el ácido ascórbico, $C_6H_8O_2$, un inhibidor de hongos y moho.
(**a**) Tiene una relación de masas C:H:O de 3:4:1.
(**b**) Tiene la misma composición porcentual en masa que la acroleína, un herbicida acuático, C_3H_4O.
(**c**) Tiene la misma fórmula empírica que el aspidinol, $C_{12}H_{16}O_4$, una droga utilizada para matar gusanos parásitos.
(**d**) El número de átomos de H es cuatro veces el de átomos de O, pero la masa de O es cuatro veces la de H.

41. Para el compuesto halotano, $C_2HBrClF_3$, calcule
(**a**) el número total de átomos en una unidad fórmula;
(**b**) el cociente entre el número de átomos de F y de C;
(**c**) la relación, en masa, de Br y F;
(**d**) el elemento presente con mayor porcentaje en masa;
(**e**) la masa de compuesto que contiene 1,00 g de F.

42. Para el compuesto $Ge[S(CH_2)_4CH_3]_4$, calcule
(**a**) el número total de átomos en una unidad fórmula;
(**b**) la relación, en número, de átomos de C a átomos de H;
(**c**) la relación, en masa, de Ge y S;
(**d**) el número de g de S en un mol del compuesto;
(**e**) el número de átomos de C en 33,10 g del compuesto.

Composición centesimal de los compuestos

43. Calcule el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en el ácido graso llamado ácido esteárico, $C_{18}H_{36}O_2$.

44. Calcule el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en la quinina, droga contra la malaria, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

45. Los siguientes minerales son todos piedras preciosas o semipreciosas. Calcule el porcentaje en masa del elemento indicado en cada uno. (**a**) Zr en el circón, $ZrSiO_4$; (**b**) Be en el berilo (esmeralda), $Be_3Al_2Si_6O_{18}$; (**c**) Fe en el almandino (granate), $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$; (**c**) S en la lazurita (lapislázuli), $Na_4SSi_3Al_3O_{12}$.

46. Calcule el porcentaje en masa de los elementos indicados en los siguientes tipos de penicilina. (**a**) K en la penicilina G de potasio, $C_{16}H_{17}KN_2O_4S$; (**b**) N en la penicilina N, $C_{14}H_{21}N_3O_6S$; (**c**) S en la penicilina S de potasio, $C_{14}H_{18}ClKN_2O_4S_2$; (**d**) C en la penicilina G de calcio, $Ca(C_{16}H_{17}N_2O_4S)_2$.

47. *Sin hacer cálculos detallados*, clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de porcentaje en masa de Cr, y justifique su respuesta: CrO, Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3.

48. *Sin hacer cálculos detallados*, clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de porcentaje en masa de P, y explique su razonamiento $Ca(H_2PO_4)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, H_3PO_4, Na_3PO_4.

Fórmulas químicas a partir de la composición centesimal

49. Un compuesto formado por carbono e hidrógeno contiene 93,71 por ciento de C y 6,29 por ciento de H en masa. Se ha encontrado que la masa molecular del compuesto es 128 u. ¿Cuál es la fórmula molecular?

50. El selenio es un elemento utilizado en la fabricación de células fotoeléctricas y dispositivos de energía solar, que forma dos óxidos. Uno de ellos tiene 28,8 por ciento de O en masa, y el otro, 37,8 por ciento de O. ¿Cuáles son las fórmulas de estos óxidos? Proponga nombres aceptables para ellos.

51. Determine la fórmula empírica de
(a) el raticida warfarina, que contiene 74,01 por ciento de C, 5,23 por ciento de H, y 20,76 por ciento de O, en masa;
(b) el gas mostaza, utilizado como arma química, que contiene 30,20 por ciento de C, 5,07 por ciento de H, 44,58 por ciento de Cl, y 20,16 por ciento de S, en masa.

52. Calcule la fórmula empírica de
(a) benzo[*a*]pireno, un posible carcinógeno encontrado en el humo de los cigarrillos, que contiene 95,21 por ciento de C y 4,79 por ciento de H, en masa.
(b) hexaclorofeno, utilizado en jabones bactericidas, que contiene 38,37 por ciento de C, 1,49 por ciento de H, 52,28 por ciento de Cl y 7,86 por ciento de O, en masa.

53. El índigo, el colorante azul de los pantalones vaqueros, tiene una composición centesimal, en masa, de 73,27 por ciento de C, 3,84 por ciento de H, 10,68 por ciento de N y el resto de oxígeno. Su masa molecular es 262,3 u. ¿Cuál es la fórmula molecular del índigo?

54. El beta-caroteno proporciona el color naranja a las zanahorias y es importante para la visión correcta en los seres humanos. Su composición centesimal, en masa, es 89,49 por ciento de C y 10,51 por ciento de H. La masa molecular del β-caroteno es 536,9 u. ¿Cuál es su fórmula molecular?

55. El compuesto XF_3 tiene el 65 por ciento de F, en masa. ¿Cuál es la masa atómica de X?

56. El elemento X forma el cloruro XCl_4 que tiene el 75,0 por ciento de Cl en masa. ¿Cuál es el elemento X?

57. La clorofila contiene 2,72 por ciento, en masa, de Mg. Suponiendo que hay un átomo de Mg por molécula de clorofila, ¿cuál es la masa molecular de la clorofila?

58. Se sabe que dos compuestos de Cl y X tienen las siguientes masas moleculares y porcentajes de cloro, en masa: 137 u; 77,5 por ciento de Cl; 208 u; 85,1 por ciento de Cl. ¿Cuál es el elemento X? ¿Cuál es la fórmula de cada compuesto?

Análisis de los productos de la combustión

59. Una muestra de 0,2612 g de un hidrocarburo produce 0,8661 g de CO_2 y 0,2216 g de H_2O en el análisis de los productos de la combustión. Se encuentra que su masa molecular es 106 u. Determine para este hidrocarburo: **(a)** su composición centesimal en masa; **(b)** su fórmula empírica; **(c)** su fórmula molecular.

60. El *para*-cresol (*p*-cresol) se utiliza como desinfectante y en la fabricación de herbicidas. Una muestra de 0,3654 g de este compuesto de carbono, hidrógeno, y oxígeno produce 1,0420 g de CO_2 y 0,2437 g de H_2O, en el análisis de los productos de la combustión. Su masa molecular es 108,1 u. Calcule para el *p*-cresol **(a)** su composición centesimal en masa; **(b)** su fórmula empírica; **(c)** su fórmula molecular.

61. La dimetilhidracina es un compuesto formado por carbono, hidrógeno y nitrógeno utilizada como combustible de cohetes. Cuando se quema por completo, una muestra de 0,505 g produce 0,741 g de CO_2 y 0,605 g de H_2O. El contenido de nitrógeno de una muestra de 0,486 g se convierte en 0,226 g de N_2. ¿Cuál es la fórmula empírica de la dimetilhidracina?

62. El tiofeno es un disolvente orgánico formado por carbono, hidrógeno y azufre cuya combustión completa produce CO_2, H_2O y SO_2. Cuando se somete al análisis de los productos de la combustión, una muestra de 1,086 g de tiofeno produce 2,272 g de CO_2, 0,465 g de H_2O y 0,827 g de SO_2. ¿Cuál es la fórmula empírica del tiofeno?

63. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de los siguientes compuestos produce, en la combustión, la *mayor* masa de CO_2 cuando se quema por completo 1,00 mol del compuesto: CH_4, C_2H_5OH, $C_{10}H_8$, C_6H_5OH.

64. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de los siguientes compuestos produce en la combustión, la *mayor* masa de H_2O, cuando se quema por completo 1,00 g del compuesto: CH_4, C_2H_5OH, $C_{10}H_8$, C_6H_5OH.

65. Una muestra del hidrocarburo C_7H_{16} de 1,562 g se quema con exceso de oxígeno. ¿Qué masas de CO_2 y H_2O se deben obtener?

66. En el Ejemplo 3.2 se describe el compuesto etilmercaptano. Suponiendo que la combustión completa de este compuesto produce CO_2, H_2O y SO_2. ¿Qué masa de cada uno de estos productos se obtiene en la combustión completa de 1,50 mL de etil mercaptano?

Estados de oxidación

67. Indique el estado de oxidación del elemento subrayado en **(a)** $\underline{C}H_4$; **(b)** $\underline{S}F_4$; **(c)** $Na_2\underline{O}_2$; **(d)** $\underline{C}_2H_3O_2^-$; **(e)** $\underline{Fe}O_4^{2-}$.

68. Indique el estado de oxidación del S en cada uno de los siguientes iones: **(a)** SO_3^{2-}; **(b)** $S_2O_3^{2-}$; **(c)** $S_2O_8^{2-}$; **(d)** HSO_4^-; **(e)** $S_4O_6^{2-}$.

69. El cromo forma tres óxidos principales. Escriba las fórmulas adecuadas para estos compuestos si los estados de oxidación del cromo son: +3, +4 y +6 respectivamente.

70. El nitrógeno forma cinco óxidos. Escriba las fórmulas adecuadas para estos compuestos si los estados de oxidación del N son: +1, +2, +3, +4, y +5 respectivamente.

Nomenclatura

71. Nombre los compuestos **(a)** SrO; **(b)** ZnS; **(c)** K_2CrO_4; **(d)** Cs_2SO_4; **(e)** Cr_2O_3; **(f)** $Fe_2(SO_4)_3$; **(g)** $Mg(HCO_3)_2$; **(h)** $(NH_4)_2HPO_4$; **(i)** $Ca(HSO_3)_2$; **(j)** $Cu(OH)_2$; **(k)** HNO_3; **(l)** $KClO_4$; **(m)** $HBrO_3$; **(n)** H_3PO_3.

72. Nombre los compuestos **(a)** $Ba(NO_3)_2$; **(b)** HNO_2; **(c)** CrO_2; **(d)** KIO_3; **(e)** LiCN; **(f)** KIO; **(g)** $Fe(OH_2)$; **(h)** $Ca(H_2PO_4)_2$; **(i)** H_3PO_4; **(j)** $NaHSO_4$; **(k)** $Na_2Cr_2O_7$; **(l)** $NH_4C_2H_3O_2$; **(m)** MgC_2O_4; **(n)** $Na_2C_2O_4$.

73. Asigne los nombres adecuados a los compuestos **(a)** CS_2; **(b)** SiF_4; **(c)** ClF_5; **(d)** N_2O_5; **(e)** SF_6; **(f)** I_2Cl_6.

74. Asigne los nombres adecuados a los compuestos **(a)** ICl; **(b)** ClF_3; **(c)** SF_4; **(d)** BrF_5; **(e)** N_2O_4; **(f)** S_4N_4.

75. Escriba las fórmulas de los compuestos **(a)** sulfato de aluminio; **(b)** dicromato de amonio; **(c)** tetrafluoruro de silicio; **(d)** óxido de hierro(III); **(e)** disulfuro de carbono; **(f)** nitrato de cobalto(II); **(g)** nitrito de estroncio; **(h)** ácido bromhídrico; **(i)** ácido iódico; **(j)** trifluoruro dicloruro de fósforo.

76. Escriba las fórmulas de los compuestos **(a)** perclorato de magnesio; **(b)** acetato de plomo(II); **(c)** óxido de estaño(IV); **(d)** ácido iodhídrico; **(e)** ácido cloroso; **(f)** hidrógeno sulfito de sodio; **(g)** dihidrógeno fosfato de calcio; **(h)** fosfato de aluminio; **(i)** tetróxido de dinitrógeno; **(j)** dicloruro de diazufre.

77. Escriba una fórmula para **(a)** el cloruro de titanio donde el estado de oxidación del Ti sea +4; **(b)** el sulfato de hierro donde el estado de oxidación del Fe sea +3; **(c)** un óxido de cloro con Cl en el estado de oxidación +7; **(d)** un oxcanión de azufre en el que el estado de oxidación aparente del S es +7 y la carga iónica, 2–.

78. Escriba una fórmula para **(a)** un óxido de nitrógeno con N en el estado de oxidación +5; **(b)** un oxoácido de nitrógeno con N en el estado de oxidación +3; **(c)** un óxido de carbono en el que el estado de oxidación aparente del C es +4/3; **(d)** un oxcanión que contiene azufre en el que el estado de oxidación

Hidratos

aparente del S es +2,5 y la carga iónica 2–.

79. *Sin realizar cálculos detallados*, indique cuál de los siguientes hidratos tiene el mayor porcentaje de H_2O en masa: $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$, y $LiC_2H_3O_2 \cdot 2\ H_2O$.

80. *Sin realizar cálculos detallados*, determine el hidrato de Na_2SO_3 que contiene casi exactamente 50 por ciento de H_2O en masa.

81. El $CuSO_4$ anhidro se puede utilizar para secar líquidos en los que sea insoluble. El $CuSO_4$ se convierte en $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, que puede filtrarse y separarse del líquido. ¿Cuál es la masa mínima de $CuSO_4$ necesaria para eliminar 8,5 g de H_2O que se han mezclado con gasolina en un depósito?

82. El sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4, absorbe vapor de agua y se convierte en el *deca*hidrato, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. ¿Cuánto aumentará la masa de 3,50 g de Na_2SO_4 anhidro si se convierte completamente en el decahidrato?

83. La composición de un cierto hidrato es la siguiente: 20,3 por ciento de Cu; 8,95 por ciento de silicio; 36,3 por ciento de F, y 34,5 por ciento de H_2O, en masa. ¿Cuál es la fórmula empírica de este hidrato?

84. Una muestra de $MgSO_4 \cdot x\ H_2O$ que pesa 8,129 se calienta hasta que pierde totalmente el agua de hidratación. El compuesto

Compuestos orgánicos y nomenclatura orgánica

anhidro resultante $MgSO_4$ pesa 3,967 g. ¿Cuál es la fórmula del hidrato?

85. ¿Cuáles de las siguientes estructuras son isómeros?

```
(a) CH3 — CH — CH2 — OH
          |
          CH2 — CH3

(b) CH3 — CH — CH2 — CH2 — OH
          |
          CH3

                 CH3
                 |
(c) CH3 — CH2 — CH — CH2 — OH

(d) CH3 — CH — CH2 — O — CH3
          |
          CH3

(e) CH3 — CH — CH2 — CH — CH3
          |           |
          CH3         OH
```

86. ¿Cuáles de las siguientes estructuras son isómeros?

```
(a) CH3 — CH — CH2 — Cl
          |
          CH2 — CH3

(b) CH3 — CH — CH2 — CH3
          |
          CH2Cl

(c) CH3 — CH — CHClCH3
               |
               CH3

(d) CH3 — CH — CH2 — CH — CH3
          |           |
          CH3         Cl
```

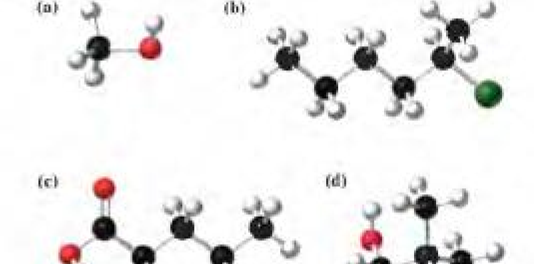
87. Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los siguientes compuestos orgánicos.

(a) hexano **(b)** ácido metanoico
(c) 2-metil-1-butanol **(d)** cloroetano.

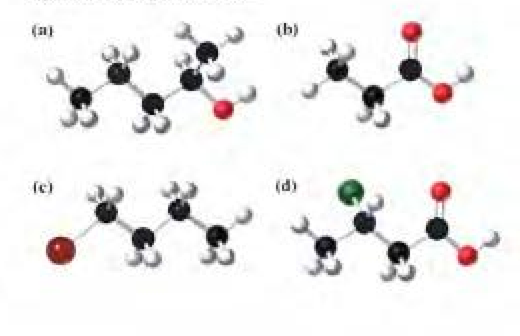
88. Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los siguientes compuestos orgánicos.

(a) octano **(b)** ácido heptanoico
(c) pentanol **(d)** clorometano

89. Indique el nombre, la fórmula estructural condensada y la masa molecular de la molécula cuyo modelo de bolas y barras se muestra a continuación. Utilice el código de colores para los elementos de la Sección 3.1.



90. Indique el nombre, la fórmula estructural condensada y la masa molecular de la molécula cuyo modelo de bolas y barras se muestra a continuación. Utilice el código de colores para los elementos de la Sección 3.1.



Ejercicios avanzados y de recapitulación

91. La fórmula empírica del mineral espodumena es $LiAlSi_2O_6$. Sabiendo que el porcentaje de átomos de litio-6 en el litio que se encuentra en la naturaleza es 7,40 por ciento, ¿cuántos átomos de litio-6 hay en una muestra de 518 g de espodumena?

92. Un cierto tipo de bronce contiene Cu, Sn, Pb y Zn. Una muestra de 1,1713 g se ataca de forma que el Sn se convierte en 0,245 g de SnO_2, el Pb en 0,115 g de $PbSO_4$ y el Zn en 0,246 g de $Zn_2P_2O_7$. ¿Cuál es el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en la muestra?

93. Para depositar exactamente 1 mol de Ag a partir de una disolución acuosa de Ag^+, se necesita una cantidad de electricidad conocida como un faraday (*F*). El depósito electrolítico requiere que cada ion Ag^+ gane un electrón y se convierta en un átomo de Ag. Utilice las constantes físicas apropiadas que se encuentran en la contraportada posterior y obtenga un valor preciso de la constante de Avogadro, N_A.

94. En la combustión completa de un alcano, ¿se puede producir mayor masa de H_2O que de CO_2? Justifique la respuesta.

95. Una mezcla de hidrocarburos está formada por 60,0 por ciento en masa de C_3H_8 y 40,0 por ciento de C_xH_y. Cuando se queman 10,0 g de esta mezcla, se obtienen 29,0 g de CO_2 y 18,8 g de H_2O, como únicos productos. ¿Cuál es la fórmula del hidrocarburo desconocido?

96. Se queman 0,732 g de una mezcla de metano, CH_4, y etano, C_2H_6, obteniéndose 2,064 g de CO_2. ¿Cuál es la composición porcentual de esta mezcla **(a)** en masa; **(b)** en moles?

97. Una muestra de un compuesto MSO_4 que pesa 0,1131 g, reacciona con cloruro de bario produciendo 0,2193 g de $BaSO_4$. ¿Cuál debe ser la masa atómica del metal M? (*Sugerencia*: todo el SO_4^{2-} procedente del MSO_4 aparece como $BaSO_4$.)

98. El metal M forma el sulfato $M_2(SO_4)_3$. Una muestra de 0,738 g de este sulfato se transforma en 1,511 g de $BaSO_4$. ¿Cuál es la masa atómica de M? (*Sugerencia*: *véase* el Ejercicio 97.)

99. Una muestra de 0,622 g de un óxido metálico cuya fórmula es M_2O_3, se transforma en 0,685 g del sulfuro, MS. ¿Cuál es la masa atómica del metal M?

100. El $MgCl_2$ es una impureza frecuente de la sal de mesa, NaCl, responsable del apelmazamiento de la sal. Una muestra de 0,5200 g de sal de mesa contiene 61,10 por ciento de Cl, en masa. ¿Cuál es el porcentaje de $MgCl_2$ en la muestra? ¿Por qué es tan baja la precisión en este cálculo?

101. Cuando 2,750 g del óxido de plomo Pb_3O_4 se calientan suficientemente, se descomponen produciendo 0,0640 g de oxígeno gas y 2,686 g de un segundo óxido de plomo. ¿Cuál es la fórmula empírica de este segundo óxido?

102. Una muestra de 1,013 g de $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ se disolvió en agua y el ion sulfato se precipitó como $BaSO_4$. La masa de $BaSO_4$, puro y seco, obtenido fue 0,8223 g. ¿Cuál es la fórmula del hidrato de sulfato de zinc?

103. En una muestra de 1,552 g del compuesto iónico MI, se elimina el ion ioduro por precipitación. El precipitado contiene 1,186 g de I, ¿cuál es el elemento M?

104. Un oxoácido de fórmula $H_xE_yO_z$ tiene una masa fórmula de 178 u, tiene 13 átomos en su unidad fórmula, contiene 34,80 por ciento en masa del elemento E y el número de átomos de E supone el 15,38 por ciento. ¿Cuál es el elemento E y cuál es la fórmula de este oxoácido?

105. El insecticida dieldrina contiene carbono, hidrógeno, oxígeno y cloro. La combustión completa de una muestra de 1,510 g produce 2,094 g de CO_2 y 0,286 g de H_2O. La masa molecular del compuesto es 381 u y el número de átomos de cloro es la mitad de los átomos de carbono. ¿Cuál es la fórmula molecular de la dieldrina?

106. Una muestra completamente seca de 1,271 g de Na_2SO_4 se expone a la atmósfera y su masa aumenta 0,387 g. ¿Cuál es el porcentaje, en masa, de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ en la mezcla resultante de Na_2SO_4 anhidro y decahidrato?

107. Para calcular la masa atómica del Bi, se transforma el compuesto $Bi(C_6H_5)_3$ en Bi_2O_3. Si 5,610 g de $Bi(C_6H_5)_3$ producen 2,969 g de Bi_2O_3, ¿cuál es la masa atómica del Bi?

Problemas de seminario

108. Todos los fertilizantes genéricos contienen los elementos indispensables nitrógeno, fósforo y potasio, y suelen llevar números en la etiqueta como "5-10-5". Estos números representan los porcentajes de N, P_2O_5 y K_2O, respectivamente. El N se encuentra en forma de un compuesto nitrogenado como $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, o $CO(NH_2)_2$ (urea). El P generalmente se encuentra como fosfato y el K como KCl. Las expresiones "porcentaje de P_2O_5" y "porcentaje de K_2O" se utilizaron en el siglo XIX, antes de conocer completamente la naturaleza de los compuestos químicos. Para convertir el porcentaje de P_2O_5 en porcentaje de P y el porcentaje de K_2O en porcentaje de K, debemos utilizar los factores 2 mol P/mol P_2O_5 y 2 mol K/mol K_2O, junto con las masas molares.

(a) ¿Cuál es la composición centesimal de N, P y K en el fertilizante "5-10-5"?

(b) ¿Cuál es el porcentaje de P_2O_5 en los siguientes compuestos: **(1)** $Ca(H_2PO_4)_2$; **(2)** $(NH_4)_2HPO_4$, que son fertilizantes de uso habitual?

109. Cuando se calienta un hidrato de sulfato de cobre(II) sufre una serie de cambios que se muestran en la fotografía: **(a)** es el sulfato de cobre(II) original, completamente hidratado; **(b)** es el producto que se obtiene al calentar el hidrato original a 140°C; **(c)** es el producto que se obtiene cuando se calienta hasta 400°C; **(d)** es el producto obtenido a 1000°C.

Una muestra de $CuSO_4 \cdot xH_2O$ de 2,574 g se calienta a



(a) (b) (c) (d)

140 °C, se enfría y se pesa. El producto sólido resultante se calienta a 400 °C, se enfría y se pesa. Finalmente este sólido se calienta a 1000 °C, se enfría y se pesa por última vez.

Muestra original	2,574 g
Después de calentar a 140 °C	1,833 g
Después de recalentar a 400 °C	1,647 g
Después de recalentar a 1000 °C	0,812 g

(a) Suponiendo que toda el agua de hidratación se elimina a 400 °C, ¿cuál es la fórmula del hidrato original?

(b) ¿Cuál es la fórmula del hidrato obtenido cuando el hidrato original se calienta sólo hasta 140 °C?

(c) El residuo negro que se obtiene a 1000 °C es un óxido de cobre. ¿Cuál es su composición centesimal y fórmula empírica?

110. Algunas sustancias poco solubles en agua se dispersan en la superficie del agua formando una película denominada *monocapa* porque tiene el espesor de una molécula. Una aplicación de este fenómeno es el recubrimiento de los estanques para reducir la pérdida de agua por evaporación. El ácido esteárico forma una monocapa en el agua; sus moléculas se ordenan en la superficie en contacto unas con otras, como lápices bien empaquetados de pie en un vaso. El modelo que se indica a continuación representa una molécula de ácido esteárico individual en la monocapa.

(a) ¿Cuántos metros cuadrados de superficie de agua quedarían cubiertos por una monocapa formada por 10,0 g de ácido esteárico?

(*Sugerencia*: ¿cuál es la formula del ácido esteárico?)

(b) Si el ácido esteárico tiene una densidad 0,85 g/cm³, estime la longitud, en nanómetros, de una molécula de ácido esteárico.

(*Sugerencia*: ¿cuál es el espesor de la monocapa descrita en la parte (a)?)

(c) Se prepara una disolución muy diluida de ácido oléico en pentano líquido de la siguiente manera: 1,00 mL ácido oléico + 9,00 mL pentano ⟶ disolución (1); 1,00 mL disolución (1) +9,00 mL pentano ⟶ disolución (2); 1,00 mL disolución (2) + 9,00 ml pentano ⟶ disolución (3); 1,00 mL disolución (3) + 9,00 mL pentano ⟶ disolución (4). Una muestra de 0,10 mL de disolución (4) se dispersa en una monocapa en agua. El área cubierta por la monocapa es 85 cm². Suponga que las moléculas de ácido oléico se ordenan de la misma forma que la descrita para el ácido esteárico y que el área de la sección eficaz de la molécula es $4,6 \times 10^{-15}$ cm². La densidad del ácido oléico es 0,895 g/mL. Utilice estos datos para obtener el valor aproximado del número de Avogadro.





Ejercicios multimedia

111. Observe los modelos en tres dimensiones para el **ácido acético** y el **cloruro de sodio** en el *eCapítulo 3.1*. Utilizando el menú (pinchando a la derecha para Windows y manteniendo pinchado para Macintosh) cambie la representación de los modelos a representaciones de bolas y barras y de espacio lleno. **(a)** Describa las diferencias generales entre un compuesto molecular y un compuesto iónico en términos del número de átomos en el compuesto. **(b)** ¿Cuál es la diferencia en la forma en que están representados estos dos tipos de compuestos en las animaciones?

112. En la actividad sobre **Masa Molar** (*eCapítulo 3.2*) sugiera la etapa de cálculo adicional necesaria para determinar el número de moles de átomos de oxígeno que se encuentran en 32,5 g de V_2O_5. Este número, ¿es mayor o menor que el número de moles de V_2O_5.

113. **(a)** Utilizando la actividad sobre **Asignación de estados de oxidación** (*eCapítulo 3.4*) para hacer una estimación de los diferentes estados de oxidación del manganeso en los diferentes óxidos de este metal de transición: Mn_2O_3, MnO_2, MnO_4^{2-}, MnO_4^-. Ajuste el número de átomos de metal y oxígeno y sus cargas relativas para obtener la carga neta deseada. **(b)** Si las últimas dos especies se combinaran con sodio, ¿cuáles serían las composiciones de los compuestos?

114. Debido a la necesidad de describir exactamente una estructura, algunos nombres de moléculas se hacen difíciles de pronunciar. Considere, por ejemplo, el alcohol de ocho carbonos 1-octen-3-ol, que se conoce porque atrae a los mosquitos. **(a)** Utilice la actividad sobre **Grupos funcionales** (*eCapítulo 3.7*) para deducir la estructura de esta molécula observando primero la estructura del alqueno y después la estructura del alcohol. **(b)** ¿Cuál sería el nombre de la estructura si la cadena de carbono contuviera dos dobles enlaces (en posición 1 y 4) y un grupo carboxílico en posición 8? **(c)** Dibuje las estructuras de ambas moléculas.

4 Las reacciones químicas

Contenido



Esta violenta reacción entre el óxido de hierro(III) y el metal aluminio en polvo, llamada reacción de la termita, produce hierro líquido y óxido de aluminio. La reacción de la termita se utiliza para soldar *in situ* objectos grandes de hierro.

Todos sabemos que el hierro se oxida y que el gas natural que utilizamos para cocinar o calentarnos se quema. Estos procesos son reacciones químicas. Las reacciones químicas constituyen el interés prioritario, no sólo de este capítulo, sino de toda la química.

En este capítulo aprenderemos primero a representar las reacciones químicas mediante ecuaciones químicas y después utilizaremos estas ecuaciones para establecer relaciones numéricas cuantitativas entre los reactivos y los productos de la reacción, aspecto que se conoce como estequiometría de la reacción. Como muchas de las reacciones químicas tienen lugar en disolución, introduciremos también un método para describir la composición de una disolución que se denomina molaridad de la disolución. A lo largo del capítulo discutiremos aspectos nuevos de la resolución de problemas y más aplicaciones del concepto de mol.



▲ **FIGURA 4.1**
Precipitación del cromato de plata.
Cuando se mezclan disoluciones acuosas de nitrato de plata y de cromato de potasio se observa la desaparición del color amarillo, característico del ion cromato, y la aparición del sólido cromato de plata, de color marrón rojizo, ambas son evidencias de tipo físico de una reacción.

▶ Algunos productos reaccionan, de forma parcial o completa, volviéndose a formar los reactivos originales. Estas reacciones se llaman reacciones *reversibles* y se representan mediante una doble flecha ($\rightleftharpoons$). En este capítulo supondremos que todas las reacciones en sentido opuesto son despreciables y que las reacciones transcurren sólo en sentido directo.



Película sobre las reacciones con oxígeno

4.1 Las reacciones químicas y la ecuación química

Una **reacción química** es un proceso en el que un conjunto de sustancias llamadas **reactivos** se transforman en un nuevo conjunto de sustancias llamadas **productos**. En otras palabras, una reacción química es el *proceso* mediante el cual tiene lugar una transformación química. En muchos casos, sin embargo, no sucede nada cuando se mezclan las sustancias; estas mantienen su composición original y sus propiedades. Se necesita una evidencia experimental antes de afirmar que ha tenido lugar una reacción. Esta evidencia puede ser un cambio en las propiedades físicas como:

- un cambio de color (Figura 4.1);
- la formación de un sólido (precipitado) en el seno de una disolución transparente (Figura 4.1);
- el desprendimiento de un gas (Figura 4.2a);
- el desprendimiento o absorción de calor (Figura 4.2b).

A veces no aparece ninguno de estos signos de una reacción química. Entonces se necesitan evidencias de tipo *químico* para decidir que ha tenido lugar la reacción. Esto requiere un análisis químico detallado de la mezcla en reacción para ver si han aparecido sustancias nuevas.

De la misma manera que utilizamos símbolos para los elementos y fórmulas para los compuestos, tenemos una notación simbólica o abreviada para representar una reacción química, la **ecuación química**. En una ecuación química, las fórmulas de los reactivos se escriben en el lado *izquierdo* de la ecuación y las fórmulas de los productos se escriben en el lado *derecho*. Los dos lados de la ecuación se conectan mediante una flecha ($\longrightarrow$) o un signo igual (=). Se dice que los reactivos *dan lugar* a los productos. Considérese la reacción entre los gases incoloros monóxido de nitrógeno y oxígeno para formar el gas de color marrón rojizo, dióxido de nitrógeno, reacción que interviene en el proceso de fabricación del ácido nítrico.

$$\text{monóxido de nitrógeno} + \text{oxígeno} \longrightarrow \text{dióxido de nitrógeno}$$

1. Sustituya los nombres por *fórmulas* químicas y obtendrá la siguiente expresión.

$$NO + O_2 \longrightarrow NO_2$$

En esta expresión hay *tres* átomos O en el lado izquierdo (*uno* en la molécula NO y *dos* en la molécula O_2). En el lado derecho hay solamente *dos* átomos O (en la molécula NO_2). Como los átomos ni se crean ni se destruyen en una reacción química, esta expresión debe ser ajustada.





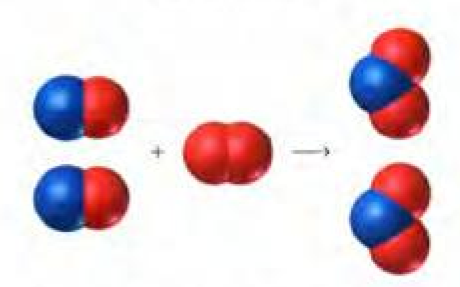
(a) (b)

▶ **FIGURA 4.2 Evidencias de una reacción química**
(a) Desprendimiento de un gas: cuando una moneda de cobre reacciona con ácido nítrico, se desprende el gas NO_2 de color marrón rojizo. **(b)** Desprendimiento de calor: cuando se inflama la malla de hierro (lana de acero) en atmósfera de oxígeno, el desprendimiento de calor y la luz son evidencias de tipo físico de una reacción.

2. *Ajuste* el número de átomos para obtener una *ecuación química*.*

   En esta etapa, colocamos el coeficiente 2 delante de las fórmulas: NO y NO_2. Esto significa que se consumen *dos* moléculas de NO y se producen *dos* moléculas de NO_2 por cada molécula de O_2 que se consume. En la ecuación ajustada hay *dos* átomos de N y *cuatro* átomos de O, en cada lado. En una **ecuación ajustada** el número total de átomos de cada elemento es el mismo en ambos lados. Esto puede comprobarse tanto en la ecuación simbólica como en la representación molecular de la reacción.

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

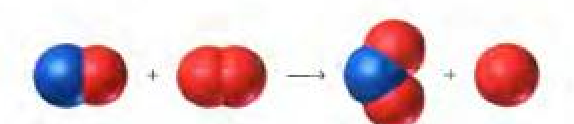


Los coeficientes necesarios para ajustar una ecuación química se denominan **coeficientes estequiométricos**. Estos coeficientes son esenciales a la hora de calcular las cantidades de reactivos utilizados o de productos formados en una reacción química.

Al ajustar una ecuación química, no olvide que ésta debe ajustarse *solamente* modificando los *coeficientes* de las fórmulas según sea necesario. Concretamente:

Nunca se deben introducir átomos o moléculas que no intervengan en la reacción.

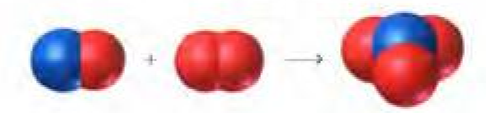
$$\text{(incorrecto)}\quad NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + O$$



Aunque esta ecuación está ajustada, es *incorrecta*. No se produce oxígeno atómico (O) en esta reacción; el único producto es NO_2.

Nunca se cambian las fórmulas para ajustar la ecuación.

$$\text{(incorrecto)}\quad NO + O_2 \longrightarrow NO_3$$



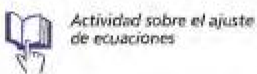
* Una ecuación, ya sea matemática o química, debe tener iguales sus lados izquierdo y derecho. No se debería llamar ecuación a una expresión hasta que no haya sido ajustada. El término ecuación química significa automáticamente que se ha ajustado. Aunque no es necesario, se suele utilizar el término *ajustada* para referirse a una ecuación química.

De nuevo, la ecuación está ajustada pero es *incorrecta*. La fórmula del dióxido de nitrógeno, el único producto de la reacción sólo puede ser NO_2. No se debe cambiar a NO_3 para ajustar una ecuación.

El método de ajustar ecuaciones que se acaba de describir se denomina *ajuste por tanteo*. El ajuste por tanteo significa ajustar los coeficientes estequiométricos probando valores hasta que se consigue el ajuste. Aunque en general los elementos se pueden ajustar en cualquier orden, el ajuste de ecuaciones no debe ser un asunto de puntería o de suerte. Veamos, por ejemplo, dos estrategias útiles para ajustar ecuaciones.

- Si un elemento aparece solamente en un compuesto en cada lado de la reacción, intente ajustar este elemento *en primer lugar*.
- Cuando uno de los reactivos o productos aparece como elemento *libre*, ajústelo *en último lugar*.
- En algunas reacciones hay grupos de átomos (por ejemplo iones poliatómicos) que no se modifican. En estos casos, ajuste los grupos como si se tratase de una unidad.
- Se pueden utilizar coeficientes fraccionarios o números enteros. A veces una ecuación se ajusta más fácilmente si se utilizan uno o más coeficientes fraccionarios y, a continuación, si se desea, se pueden eliminar las fracciones multiplicando *todos* los coeficientes por el denominador común.

▶ En los Capítulos 7 y 20 aparecen unos pocos ejemplos que requieren coeficientes fraccionarios.



En este momento, debería ser capaz de escribir las fórmulas de los reactivos y productos de una reacción y ajustarla. Una tercera tarea que se abordará en capítulos posteriores es la de *predecir* los productos que deberían formarse cuando ponemos juntos determinados reactivos en condiciones adecuadas. Incluso ahora, basándonos en lo que hemos aprendido en el capítulo anterior, podemos predecir los productos de una *reacción de combustión*. La combustión de los hidrocarburos y de los compuestos formados por carbono, hidrógeno y oxígeno en presencia de abundante gas oxígeno da como *únicos* productos dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. Si el compuesto contiene además azufre, también se produce dióxido de azufre. Los Ejemplos 4.1 y 4.2 ilustran estas ideas y una estrategia para ajustar ecuaciones.

EJEMPLO 4.1

Ajuste de una ecuación. El amoníaco y el oxígeno pueden reaccionar de varias maneras, una de ellas es la que se da a continuación. Ajuste la ecuación de esta reacción.

$$NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

Solución

A la izquierda hay *un* átomo de N en el NH_3 y a la derecha hay *dos* átomos de N en el N_2. Se necesita un coeficiente 2 delante del NH_3.

$$2\,NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$$

Ahora hay *seis* átomos H a la izquierda (en 2 NH_3) y sólo *dos* a la derecha (en H_2O). Se necesita el coeficiente 3 delante de H_2O.

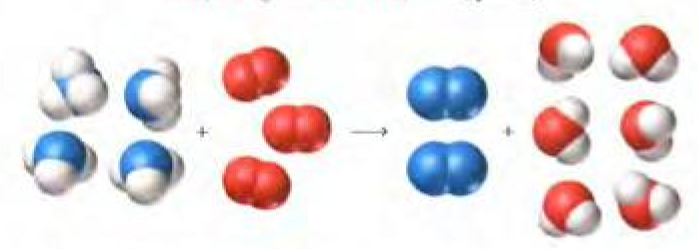
$$2\,NH_3 + O_2 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O$$

En este momento, hay *dos* átomos de O a la izquierda (en O_2) y *tres* átomos de O a la derecha (en 3 H_2O). Se pueden tener tres átomos de O a la izquierda poniendo el coeficiente 3/2 delante del O_2.

$$2\,NH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O$$

Para escribir una ecuación con todos los coeficientes enteros, multiplicamos los coeficientes por 2. A continuación se muestra la ecuación ajustada, en sus representaciones simbólica y molecular.

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$



Comprobación: Tanto en su representación simbólica como en su representación molecular vemos que la ecuación está ajustada con *cuatro* átomos de N, *doce* átomos de H y *seis* átomos de O en *cada* lado.

Ejemplo Práctico A: Ajuste las siguientes ecuaciones

(a) $H_3PO_4 + CaO \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$

(b) $C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

Ejemplo Práctico B: Ajuste las siguientes ecuaciones

(a) $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO_2 + H_2O$

(b) $NO_2 + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O$



Trietilenglicol

RECUERDE ▶ que la sustitución de los nombres de los reactivos y productos por las fórmulas correctas forma parte de la escritura de las ecuaciones. Las reglas de nomenclatura del Capítulo 3 pueden ser muy útiles ahora.

EJEMPLO 4.2

Escritura y ajuste de una ecuación: la combustión de un compuesto formado por carbono, hidrógeno y oxígeno. El trietilenglicol líquido, $C_6H_{14}O_4$, se utiliza como disolvente y reactivo para obtener los plásticos de polivinilo y el poliuretano. Escriba una ecuación ajustada para su combustión completa.

Solución

Los compuestos formados por carbono, hidrógeno y oxígeno, al igual que los hidrocarburos, dan dióxido de carbono y agua cuando arden en presencia del gas oxígeno.

Expresión de partida:	$C_6H_{14}O_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
Ajuste de C:	$C_6H_{14}O_4 + O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + H_2O$
Ajuste de H:	$C_6H_{14}O_4 + O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O$

En este momento, el lado derecho de la expresión tiene 19 átomos de O (12 en seis moléculas de CO_2 y 7 en siete moléculas de H_2O). Para tener 19 átomos de O a la izquierda, partimos de 4 en una molécula de $C_6H_{14}O_4$ y necesitamos 15 más. Esto requiere un coeficiente *fraccionario* 15/2 para el O_2.

Ajuste de O: $$C_6H_{14}O_4 + \frac{15}{2}\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 7\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Para eliminar los coeficientes fraccionarios se multiplican todos los coeficientes por 2, que es el denominador del coeficiente fraccionario 15/2.

$$2\,C_6H_{14}O_4 + 15\,O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 14\,H_2O \qquad \text{(ajustada)}$$

Comprobación:

Izquierda:	$(2 \times 6) = 12$ C;	$(2 \times 14) = 28$ H;	$[(2 \times 4) + (15 \times 2)] = 38$ O
Derecha:	$(12 \times 1) = 12$ C;	$(14 \times 2) = 28$ H;	$[(12 \times 2) + (14 \times 1)] = 38$ O



Ácido tiosalicílico

Ejemplo Práctico A: Escriba una ecuación ajustada para representar la reacción del sulfuro de mercurio(II) y el óxido de calcio para producir sulfuro de calcio, sulfato de calcio y mercurio metálico.

Ejemplo Práctico B: Escriba una ecuación ajustada para la combustión del ácido tiosalicílico, $C_7H_6O_2S$, utilizado en la producción de tintes de índigo.

Estados de la materia

El amoníaco (Ejemplo 4.1) es un gas, pero el trietilenglicol (Ejemplo 4.2) es un líquido. A veces necesitamos indicar este tipo de información en una ecuación química. El estado de la materia o la forma física de los reactivos y los productos se pueden indicar entre paréntesis. Cuatro símbolos habituales para este fin son*

(g) gas (l) líquido (s) sólido (aq) disolución acuosa

Así, podemos escribir para la combustión del trietilenglicol

$$2\ C_6H_{14}O_4(l) + 15\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 14\ H_2O(l)$$

▶ El agua se encuentra en forma de $H_2O(g)$ a la temperatura de la combustión que es alta, pero cuando los productos de la reacción vuelven a estar a la temperatura inicial, el agua condensa a $H_2O(l)$.

Condiciones de reacción

La ecuación de una reacción química por sí sola no proporciona suficiente información para saber cómo llevar a cabo la reacción en un laboratorio o en una planta química. Un aspecto importante de la investigación química moderna es el establecimiento de las condiciones de una reacción. Frecuentemente se indican las condiciones de la reacción encima o debajo de la flecha de la ecuación. Por ejemplo, la letra griega delta, Δ, significa que se necesita una temperatura alta. Es decir, que se debe calentar la mezcla de reacción, como en la *descomposición* del óxido de plata.

▶ En una reacción de *descomposición* una sustancia se fragmenta en sustancias más simples, por ejemplo, en sus elementos.

$$2\ Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4\ Ag(s) + O_2(g)$$

A continuación se muestra una indicación más explícita de las condiciones de la reacción para el proceso de *síntesis* de metanol a partir de CO y H_2 de la compañía BASF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik). Esta reacción transcurre a 350 °C, bajo una presión total que es 340 veces la presión atmosférica normal y sobre la superficie de una mezcla de ZnO y Cr_2O_3 que actúa como catalizador (como veremos más adelante, un *catalizador* es una sustancia que interviene en una reacción de manera que ésta transcurre más deprisa sin que el catalizador se consuma durante la reacción).

▶ En una reacción de *síntesis* se forma un nuevo compuesto mediante la reacción de dos o más sustancias más simples, denominadas reactivos o materias primas.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \xrightarrow[\substack{340\ atm \\ ZnO,\ Cr_2O_3}]{350\ °C} CH_3OH(g)$$

Es importante poder calcular la cantidad de un determinado producto que se producirá al consumir determinadas cantidades de los reactivos. En la próxima sección veremos cómo pueden utilizarse las ecuaciones químicas para establecer los factores de conversión que podemos utilizar en este tipo de cálculos y en otros similares.

4.2 La ecuación química y la estequiometría

La palabra griega *stoicheion* significa elemento. El término **estequiometría** significa literalmente medir los elementos. Su significado práctico, sin embargo, incluye todas las relaciones cuantitativas en las que intervienen las masas moleculares y atómicas, las fórmulas químicas y la ecuación química. En el Capítulo 3, se examinó el significado cuantitativo de las fórmulas químicas y ahora estudiaremos los aspectos cuantitativos de las ecuaciones químicas.

* Nota de las traductoras. Aunque en lengua española es habitual la utilización del símbolo (ac) para disolución acuosa, es aconsejable seguir la recomendación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y utilizar el símbolo (aq) derivado de la palabra agua en latín.

Los coeficientes de la ecuación química

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \quad (4.1)$$

significan que

$$2x \text{ moléculas } H_2 + x \text{ moléculas } O_2 \longrightarrow 2x \text{ moléculas } H_2O$$

Suponga que $x = 6{,}02214 \times 10^{23}$ (el número de Avogadro). Entonces x moléculas representan *un mol*. Así, la ecuación química también significa que

$$2 \text{ mol } H_2 + 1 \text{ mol } O_2 \longrightarrow 2 \text{ mol } H_2O$$

Los coeficientes de la ecuación química nos permiten hacer afirmaciones tales como

- Se *producen dos* moles de H_2O por cada *dos* moles de H_2 que se *consumen*.
- Se *producen dos* moles de H_2O por cada *uno* de los moles de O_2 que se *consumen*.
- Se *consumen dos* moles de H_2 por cada *uno* de los moles de O_2 que se *consumen*.

Además, podemos convertir estas afirmaciones en unos factores de conversión, denominados factores estequiométricos. Un **factor estequiométrico** relaciona las cantidades de dos sustancias cualquiera que intervienen en una reacción química en una base *molar*, por tanto un factor estequiométrico es una relación de moles. En los ejemplos que siguen los factores estequiométricos se muestran en azul.

EJEMPLO 4.3

Relación entre el número de moles de un producto y de un reactivo. ¿Cuantos moles de H_2O se producen en la reacción (4.1) cuando se queman 2,72 moles de H_2 en un exceso de O_2?

Solución

La afirmación "un exceso de oxígeno" significa que hay O_2 suficiente para permitir la transformación completa de 2,72 moles de H_2 a H_2O. El factor de conversión que necesitamos obtener a partir de la ecuación (4.1) está basado en que se producen 2 moles de H_2O por cada 2 moles de H_2. Piense en esto como 2 mol H_2O = 2 mol H_2.

$$? \text{ mol } H_2O = 2{,}72 \text{ mol } H_2 \times \frac{2 \text{ mol } H_2O}{2 \text{ mol } H_2} = 2{,}72 \text{ mol } H_2O$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos moles de O_2 se producen cuando se descomponen 1,76 moles de clorato de potasio: $2\ KClO_3(s) \longrightarrow 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos moles de Ag se producen cuando se descompone 1,00 kg de óxido de plata (I): $2\ Ag_2O(s) \longrightarrow 4\ Ag(s) + O_2(g)$?

RECUERDE ▸ que cuando se utiliza el símbolo igual no significa literalmente que 2 mol H_2O y 2 mol H_2 sean lo mismo: significa que en esta reacción 2 mol H_2O son *equivalentes* a 2 mol H_2. A veces se hace esta distinción utilizando el símbolo de equivalencia ⇔, es decir, 2 mol H_2O ⇔ 2 mol H_2.

La mayor parte de los cálculos estequiométricos de las reacciones son más complejos que los del Ejemplo 4.3, o por lo menos lo parecen. Sin embargo, hay una clave en estos cálculos que es un factor estequiométrico, una relación de moles como factor central de conversión. Puesto que un factor estequiométrico se escribe siempre como una relación mol a mol, la parte del esquema que precede a este factor debe incluir conversiones de otras magnitudes a moles de una sustancia. La parte del esquema que sigue al factor estequiométrico incluye conversiones de moles de una sustancia a la magnitud final deseada. En esta secuencia las unidades se van cancelando de manera que la única unidad que permanece es la unidad necesaria para la solución final.

La estrategia general para los cálculos de estequiometría de las reacciones se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 4.3 y se aplica en los Ejemplos 4.4 y 4.5. El objetivo de estos ejemplos es calcular la masa que interviene en una reacción, conocida la masa de otra sustancia. Este es un tipo de cálculo práctico porque habitualmente se miden las cantidades de las sustancias por medio de sus masas.

En el esquema mostrado en la Figura 4.3, la masa de un compuesto dado se pasa a moles y a continuación se utiliza la ecuación ajustada para obtener la relación de moles ade-



▲ **FIGURA 4.3**
Estrategia para un cálculo estequiométrico
$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

cuada (factor estequiométrico) y, finalmente, se calculan los moles (o gramos) de productos u otros reactivos. Los tres factores de conversión necesarios en el Ejemplo 4.4 deben seguir la secuencia.

$$\text{g } H_2 \longrightarrow \text{mol } H_2 \longrightarrow \text{mol } H_2O \longrightarrow \text{g } H_2O$$

Los tres factores de conversión necesarios en el Ejemplo 4.5 deben seguir la secuencia.

$$\text{g } H_2 \longrightarrow \text{mol } H_2 \longrightarrow \text{mol } O_2 \longrightarrow \text{g } O_2$$

EJEMPLO 4.4

Relación entre las masas de un reactivo y un producto. ¿Qué masa de H_2O se produce en la reacción de 4,16 g de H_2 en un exceso de O_2?

Solución

La estrategia general para resolver los problemas de estequiometría de la reacción que se acaba de describir y se ilustra en la Figura 4.3 sugiere estas tres etapas.

1. Convierta la cantidad de H_2 de gramos a moles. [Utilice la masa molar del H_2.]
2. A partir del número de moles de H_2, calcule el número de moles de H_2O que se forman. [Utilice el factor estequiométrico de la Ecuación (4.1).]
3. Convierta la cantidad de H_2O de moles a gramos. (Utilice la masa molar del H_2O.)

Aunque pensemos en todas estas etapas, podemos escribir fácilmente un plan único y directo. En este plan, las etapas individuales se indican mediante los números pequeños que aparecen encima de las flechas.

$$(\text{g}H_2 \xrightarrow{1} \text{mol } H_2 \xrightarrow{2} \text{mol } H_2O \xrightarrow{1} \text{g } H_2O)$$

$$? \text{ g } H_2O = 4{,}16 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}016 \text{ h } H_2} \times \frac{2 \text{ mol } H_2O}{2 \text{ mol } H_2} \times \frac{18{,}02 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O}$$

$$= 37{,}2 \text{ g } H_2O$$

Comprobación: Como la masa molar de H_2O es mucho mayor que la de H_2 y como se produce un mol de H_2O por cada mol de H_2 consumido, la masa de H_2O (37,2 g) debe ser mucho mayor que la masa inicial de H_2O (4,16 g) y así lo es.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos gramos de nitruro de magnesio se producen en la reacción de 3,82 g de Mg con un exceso de N_2? $3 \text{ Mg} + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se necesitan para obtener 1,00 kg de metanol, CH_3OH, según la reacción: $CO + 2 H_2 \longrightarrow CH_3OH$?

EJEMPLO 4.5

Relación entre las masas de dos reactivos ¿Qué masa de O_2 se consume en la combustión completa de 6,86 g de H_2 según la reacción (4.1)?

Solución

Al igual que en el Ejemplo 4.4, se necesitan como factores de conversión las masas molares y el factor estequiométrico apropiado de la ecuación ajustada (4.1). Estos factores se utilizan en el siguiente plan en tres etapas.

$$(\text{g}H_2 \longrightarrow \text{mol } H_2 \longrightarrow \text{mol } O_2 \longrightarrow \text{g } O_2)$$

$$? \text{ g } O_2 = 6{,}86 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}016 \text{ h } H_2} \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } H_2} \times \frac{32{,}00 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}$$

$$= 54{,}4 \text{ g } O_2$$



Comprobación: Aunque sólo se consume un mol de O_2 por cada dos moles de H_2, como la masa molar de O_2 es mucho mayor que la de H_2 la masa consumida de O_2 (54,4 g) debe ser mucho mayor que la de H_2 (6,86 g) y así lo es.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos gramos de H_2 se consumen por gramo de O_2 en la reacción (4.1)?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos gramos de O_2 se consumen por gramo de octano, C_8H_{18}, en la combustión del octano?

(*Sugerencia:* ¿cual es la ecuación química ajustada?)

Lo que proporciona gran variedad a los cálculos estequiométricos es que pueden necesitarse otras muchas conversiones antes y después de la etapa central mol A → mol B del esquema estequiométrico mostrado en la Figura 4.3. Estas otras conversiones pueden utilizar factores como volumen, densidad y composición porcentual. Sin embargo, para completar el cálculo, debemos utilizar el factor estequiométrico apropiado de la ecuación química.

La reacción mostrada en la Figura 4.4, reacción que constituye un método sencillo para preparar pequeños volúmenes de gas hidrógeno en el laboratorio, permite mostrar el abanico de posibilidades en este tipo de cálculos.

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g) \qquad (4.2)$$

Los Ejemplos 4.6 y 4.7 están basados en esta reacción.



▶ **FIGURA 4.4**
La reacción $2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$
Se introduce HCl(aq) en el matraz de la izquierda. La reacción tiene lugar dentro del matraz. El gas $H_2(g)$ liberado se lleva a un aparato de recogida de gases donde desplaza al agua. El hidrógeno es muy poco soluble en agua.

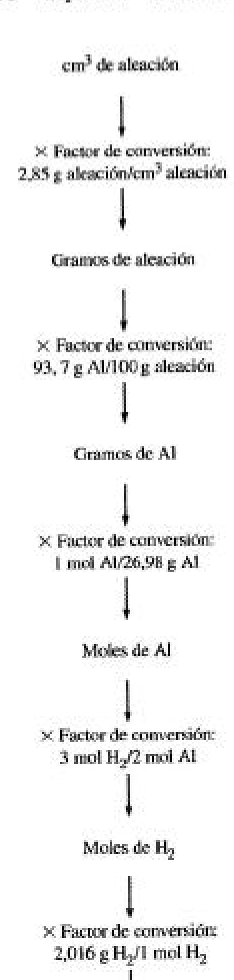
EJEMPLO 4.6

Factores de conversión adicionales en un cálculo estequiométrico: el volumen, la densidad y la composición porcentual. Una aleación que se emplea en estructuras de aviones está formada por 93,7 por ciento de Al y 6,3 por ciento de Cu. La aleación tiene una densidad de 2,85 g/cm³. Una pieza de 0,691 cm³ de esta aleación reacciona con un exceso de HCl(aq). Si suponemos que *todo* el Al pero *nada* del Cu reacciona con el HCl(aq), ¿qué masa de H_2 se obtiene?

Solución

Un enfoque de este cálculo es seguir la estrategia esquematizada en la Figura 4.5. Aunque estos esquemas son útiles, podemos generalmente hacer un esquema más simple si utilizamos flechas para representar las conversiones. Cada flecha numerada se refiere a un factor de conversión que cambia la unidad de la izquierda a la unidad de la derecha. Es decir,

$$\text{cm}^3 \text{ aleación} \xrightarrow{1} \text{g aleación} \xrightarrow{2} \text{g Al} \xrightarrow{3} \text{mol Al} \xrightarrow{4} \text{mol } H_2 \xrightarrow{5} \text{g } H_2$$



▲ FIGURA 4.5
Estrategia para el cálculo del Ejemplo 4.6

$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$

Podemos hacer este cálculo en cinco etapas distintas, obteniéndose la respuesta final en la etapa 5. De manera alternativa, podemos hacer el cálculo en una sóla etapa, en la que se escriben en forma secuencial cinco conversiones. Este enfoque, que utilizaremos a continuación, evita la necesidad de escribir los resultados intermedios y disminuye los errores de redondeo.

$$(\text{cm}^3 \text{ aleación} \xrightarrow{1} \text{g aleación} \xrightarrow{2} \text{g Al} \xrightarrow{3} \text{mol Al}$$

$$?\ \text{g H}_2 = 0{,}691\ \text{cm}^3\ \text{aleación} \times \frac{2{,}85\ \text{aleación}}{1\ \text{cm}^3\ \text{aleación}} \times \frac{93{,}7\ \text{g Al}}{100{,}0\ \text{g aleación}} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}}$$

$$\xrightarrow{4} \text{mol H}_2 \xrightarrow{5} \text{g H}_2)$$

$$\times \frac{3\ \text{mol H}_2}{2\ \text{mol Al}} \times \frac{2{,}016\ \text{g H}_2}{1\ \text{mol H}_2}$$

$$= 0{,}207\ \text{g H}_2$$

Ejemplo Práctico A: ¿Qué volumen de la aleación aluminio-cobre descrita en el Ejemplo 4.6 debemos disolver en un exceso de HCl(aq) para obtener 1,00 g de H_2?

(*Sugerencia:* se puede considerar este caso como el "inverso" del Ejemplo 4.6.)

Ejemplo Práctico B: Otra muestra de la aleación aluminio-cobre descrita en el Ejemplo 4.6 proporcionó 1,31 g de H_2. ¿Cuántos gramos de *cobre* había en la muestra?

EJEMPLO 4.7

Factores de conversión adicionales en un cálculo estequiométrico: volumen, densidad y composición de una disolución. Una disolución de ácido clorhídrico contiene 28,0 por ciento en masa de HCl y tiene una densidad de 1,14 g/mL. ¿Qué volumen de esta disolución se necesita para reaccionar completamente con 1,87 g de Al según la reacción (4.2)?

Solución

El reto aquí es elegir por donde empezar. Aunque el problema se refiere a la disolución de HCl al 28,0 por ciento y con densidad 1,14 g/mL, el comienzo adecuado es la información "que se suministra", 1,87 g de Al. El objetivo de nuestro cálculo es el volumen de una disolución, mL de disolución de HCl.

$$\text{g Al} \xrightarrow{1} \text{mol Al} \xrightarrow{2} \text{mol HCl} \xrightarrow{3} \text{mol}$$

$$\text{g HCl} \xrightarrow{4} \text{g disol. HCl} \xrightarrow{5} \text{mL disol. HCl}$$

Los factores de conversión del cálculo incluyen (1) la masa molar del Al, (2) los coeficientes estequiométricos de la Ecuación (4.2), (3) la masa molar de HCl, (4) la composición centesimal de la disolución de HCl y (5) la densidad de la disolución de HCl. A continuación se da un esquema de la estrategia a seguir.

$$(\text{g Al} \xrightarrow{1} \text{mol Al} \xrightarrow{2} \text{mol HCl} \xrightarrow{3} \text{g HCl}$$

$$?\ \text{mL disolución HCl} = 1{,}87\ \text{g Al} \times \frac{1\ \text{mol Al}}{26{,}98\ \text{g Al}} \times \frac{6\ \text{mol HCl}}{2\ \text{mol Al}} \times \frac{36{,}46\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}}$$

$$\xrightarrow{4} \text{g disol. HCl} \xrightarrow{5} \text{ml disol. HCl})$$

$$\times \frac{100{,}0\ \text{g disol. HCl}}{28{,}0\ \text{g HCl}} \times \frac{1\text{mL disol. HCl}}{1{,}14\ \text{g disol. HCl}}$$

$$= 23{,}8\ \text{mL disolución HCl}$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos mg de H_2 se producen cuando 1 gota (0,05 mL) de la disolución de ácido clorhídrico descrita en el Ejemplo 4.7 reacciona con un exceso de aluminio según la reacción (4.2)?

Ejemplo Práctico B: Un vinagre que tiene 4,0 por ciento en masa de $HC_2H_3O_2$ reacciona con $NaHCO_3$ (bicarbonato), produciéndose dióxido de carbono:

$$HC_2H_3O_2 + NaHCO_3(s) \longrightarrow NaC_2H_3O_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

¿Cuántos gramos de CO_2 se producen cuando 5,00 mL de este vinagre reaccionan con un exceso de $NaHCO_3$? La densidad del vinagre es 1,01 g/mL.

4.3 Las reacciones químicas en disolución

La mayoría de las reacciones químicas que se realizan en un laboratorio de química general tienen lugar en disolución. Esto se debe en parte a que la mezcla de los reactivos en disolución ayuda a conseguir el contacto entre átomos, iones o moléculas necesario para que la reacción tenga lugar. Para describir la estequiometría de las reacciones en disolución, se pueden utilizar las mismas ideas que para las otras reacciones. De hecho, esto es lo que hicimos en el Ejemplo 4.7. También necesitamos algunas ideas nuevas que se utilizan específicamente en la estequiometría de las disoluciones.



Uno de los componentes de la disolución, denominado **disolvente**, es el que determina si la disolución es un sólido, líquido o gas. En esta discusión nos limitaremos a las disoluciones en las que el disolvente es el agua líquida, las disoluciones *acuosas*. Los otros componentes de una disolución, los denominados **solutos**, se dice que están disueltos en el disolvente. Al escribir por ejemplo NaCl(aq), estamos describiendo una disolución en la que el agua líquida es el disolvente y NaCl es el soluto. El término acuoso no proporciona información sobre las proporciones relativas de NaCl y H_2O en la disolución. Con este propósito vamos a introducir un método algo distinto a la composición porcentual en masa que hemos utilizado hasta ahora.

Molaridad

La concentración o **molaridad** de una disolución se define como

$$\text{molaridad } (M) = \frac{\text{cantidad de soluto (en moles)}}{\text{volumen de la disolución (en litros)}} \tag{4.3}$$

Si 0,444 moles de urea, $CO(NH_2)_2$, se disuelven en suficiente agua para preparar 1,000 L de disolución, la concentración de la disolución o molaridad es

$$\frac{0{,}440 \text{ mol } CO(NH_2)_2}{1 \text{ L disolución}} = 0{,}440 \text{ M } CO(NH_2)_2$$

Por otra parte, si en 250 mL de disolución hay 0,110 mol de urea, la disolución también es 0,440 M.

$$\frac{0{,}110 \text{ mol } CO(NH_2)_2}{0{,}2500 \text{ L disolución}} = 0{,}440 \text{ M } CO(NH_2)_2$$

Frecuentemente se utiliza el símbolo M para representar la unidad mol/L y la palabra "molar" en vez de molaridad. Así podemos referirnos a una disolución que tiene 0,440 mol $CO(NH_2)_2$/L como $CO(NH_2)_2$ 0,440 M o $CO(NH_2)_2$ 0,440 molar.

Por supuesto, debemos establecer relaciones entre una cantidad en moles con otras cantidades que se pueden medir directamente. Además, no es necesario trabajar siempre con 1 litro de disolución exactamente. A veces es suficiente un volumen mucho más pequeño; otras veces se necesitan volúmenes mayores. En el Ejemplo 4.8, se establece una relación entre la masa de un soluto líquido y su volumen utilizando la densidad como factor de conversión. A continuación utilizamos la masa molar para convertir la masa del soluto en una cantidad de soluto expresada en moles. También se convierte el volumen de la disolución de mililitros (mL) a litros (L).

EJEMPLO 4.8

Cálculo de la molaridad a partir de otras magnitudes. Se prepara una disolución disolviendo 25,0 mL de etanol, C_2H_5OH (d = 0,789 g/mL), en agua suficiente para preparar 250,0 mL de disolución. ¿Cuál es la molaridad del etanol en la disolución?

RECUERDE ▶ que el volumen utilizado en la molaridad es el de la *disolución* y no el del disolvente. Si se añaden 25,0 mL de etanol a 250,0 mL de agua, el volumen de la disolución no será 250 mL y tampoco será 250 mL si se añaden 25,0 mL de etanol a 225 mL de agua. En el Capítulo 14 se estudiarán las razones.

Solución

Para determinar la molaridad debemos calcular en primer lugar cuántos moles de etanol hay en la disolución. Para calcular el número de moles de etanol en una muestra de 25,0 mL se necesitan factores de conversión basados en la densidad y la masa molar.

$$? \text{ mol } C_2H_5OH = 25{,}0 \text{ mL } C_2H_5OH \times \frac{0{,}789 \text{ g } C_2H_5OH}{1 \text{ mL } C_2H_5OH} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46{,}07 \text{ g } C_2H_5OH}$$
$$= 0{,}428 \text{ mol } C_2H_5OH$$

Ahora observe que 250,0 mL = 0,2500 L y utilice la definición de molaridad, expresión (4.3).

$$\text{Molaridad} = \frac{0{,}428 \text{ mol } C_2H_5OH}{0{,}2500 \text{ L disolución}} = 1{,}71 \text{ M } C_2H_5OH$$

Ejemplo Práctico A: Una muestra de 22,3 g de acetona, $(CH_3)_2CO$, se disuelve en suficiente agua para preparar 1,25 L de disolución. ¿Cuál es la molaridad de la acetona en esta disolución?

Ejemplo Práctico B: 15,0 mL de ácido acético, CH_3COOH (d = 1,048 g/mL), se disuelven en suficiente agua para preparar 500,0 mL de disolución. ¿Cuál es la molaridad del ácido acético en la disolución?



Acetona

La Figura 4.6 ilustra un método que se emplea habitualmente para preparar una disolución. Se pesa una muestra sólida y se disuelve en suficiente agua para obtener una disolución de volumen *conocido*, 250 mL en el caso de la Figura 4.6. Si se llena un vaso hasta el enrase de 250 mL no se mide el volumen con suficiente precisión. Como se discutió en la Sección 1.7, habría un error sistemático porque el vaso no se ha calibrado con suficiente precisión y el error en el volumen podría ser de 10 a 20 mL o incluso mayor. Tampoco sería suficientemente preciso disolver el soluto en agua y completar el volumen hasta 250 mL en una probeta. Aunque la probeta está calibrada con más precisión que el vaso, el error todavía sería de 1 a 2 mL o incluso mayor. Por otra parte, el matraz aforado que se muestra en la Figura 4.6 contiene 250,0 mL con un error menor de 0,1 mL, cuando se llena hasta el enrase de calibrado.

En el Ejemplo 4.9 calculamos la masa de soluto necesaria para preparar la disolución de la Figura 4.6. La clave de este cálculo es establecer un factor de conversión basado en la molaridad. Así, cuando escribimos K_2CrO_4 0,250 M, estamos diciendo que 1 litro de disolución es equivalente a 0,250 moles de K_2CrO_4. La secuencia de conversión que se necesita en el Ejemplo 4.9 es L dis. ⟶ moles de soluto ⟶ g de soluto.

EJEMPLO 4.9

Cálculo de la masa del soluto en una disolución de molaridad conocida. Deseamos preparar 0,2500 L (250,0 mL) exactamente de una disolución acuosa de K_2CrO_4 0,250 M. ¿Qué masa de K_2CrO_4 debemos utilizar? (*véase* la Figura 4.6).

Solución

Como se acaba de indicar, se puede utilizar la molaridad de la disolución (en azul) para convertir el volumen de la disolución en cantidad de soluto. El otro factor de conversión necesario es la masa molar de K_2CrO_4.



(a)



(b)



(c)

Animación sobre la preparación de una disolución a partir de un sólido

▲ **FIGURA 4.6 Ilustración del Ejemplo 4.9: preparación de una disolución de K_2CrO_4 0,250 M**
La disolución no puede prepararse simplemente añadiendo 12,1 g de K_2CrO_4(s) a 250,0 mL de agua. Se debe **(a)** en primer lugar introducir la masa de K_2CrO_4(s) que se ha pesado en un matraz aforado limpio y seco; **(b)** el K_2CrO_4(s) se disuelve en un volumen de agua inferior a 250 ml y **(c)** se llena cuidadosamente el matraz aforado hasta el enrase de 250 mL, añadiendo, gota a gota, el agua necesaria.

(L disolución ⟶ mol K_2CrO_4 ⟶ g K_2CrO_4)

$$? \text{ g } K_2CrO_4 = 0{,}2500 \text{ L disol.} \times \frac{0{,}250 \text{ mol } K_2CrO_4}{1 \text{ L disol.}} \times \frac{194{,}2 \text{ g } K_2CrO_4}{1 \text{ mol } K_2CrO_4}$$

$$= 12{,}1 \text{ g } K_2CrO_4$$

Ejemplo Práctico A: La molaridad de una disolución acuosa saturada de $NaNO_3$ a 25 °C es 10,8 M. ¿Cuántos gramos de $NaNO_3$ hay en 125 mL de esta disolución a 25 °C?

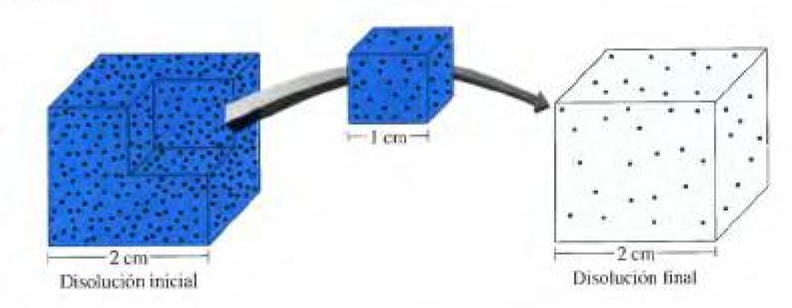
Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos gramos de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ se necesitan para preparar 355 mL de una disolución de Na_2SO_4 0,445 M?

Dilución de una disolución

En los almacenes y laboratorios de química suelen verse hileras de botellas llenas de las disoluciones que se utilizan en las reacciones químicas. Sin embargo, no resulta práctico almacenar disoluciones con una gran variedad de valores de la concentración. Lo que se hace es almacenar disoluciones bastante concentradas. Es bastante sencillo preparar disoluciones más diluidas añadiendo agua a las disoluciones concentradas. El principio en que se basa esta práctica, ilustrado en la Figura 4.7, es que *todo el soluto contenido en la disolución inicial más concentrada se encuentra en la disolución diluida final.*

▶ Una disolución *concentrada* tiene una cantidad relativamente grande de soluto disuelto; una disolución *diluida* tiene una cantidad pequeña.

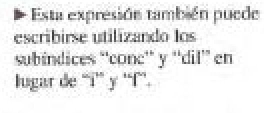
Este principio y la definición de molaridad es todo lo que hace falta para resolver los problemas de dilución. Sin embargo, puede ser preferible un método basado en la ex-



▶ **FIGURA 4.7**
Representación de la dilución de una disolución
La disolución final se prepara extrayendo 1/8 de la disolución inicial (1 cm^3) y diluyéndolo con agua hasta un volumen de 8 cm^3. El número de puntos en los 8 cm^3 de la disolución final representa el número de partículas de soluto y es el mismo que en 1 cm^3 de la disolución inicial.

presión (4.3). Suponga que se trata de una concentración expresada como molaridad M, un volumen de la disolución, V, expresado en litros y una cantidad de soluto, n, expresada en moles. Entonces la Expresión (4.3) puede escribirse como $M = n/V$ y de esta expresión puede obtenerse

$$n = M \times V$$



Animación sobre la preparación de una disolución por dilución

Cuando una disolución se diluye y se pasa de la disolución de partida o inicial (i) a la disolución que se prepara o disolución final (f), la cantidad de soluto *permanece constante*, es decir,

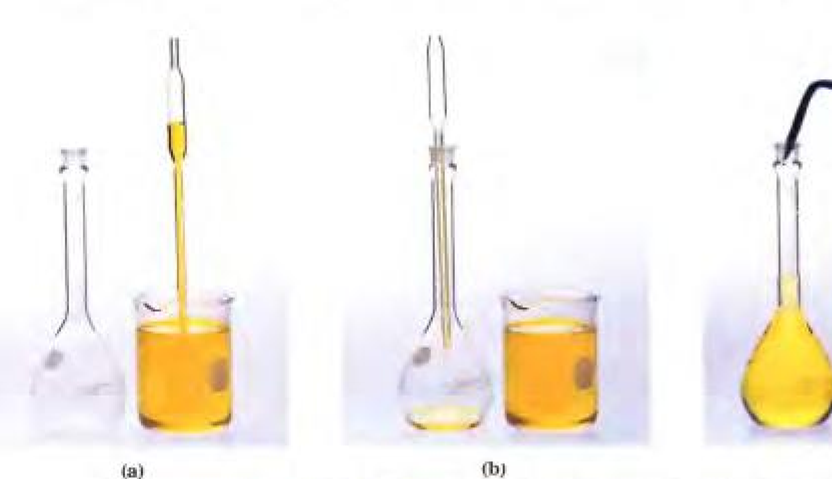
$$M_iV_i = n_i = n_f = M_fV_f$$

o

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f \qquad (4.4)$$

▶ Esta expresión también puede escribirse utilizando los subíndices "conc" y "dil" en lugar de "i" y "f".

La Figura 4.8 ilustra el procedimiento empleado en el laboratorio para preparar una disolución por dilución. El Ejemplo 4.10 explica el cálculo que habría que hacer.





(a) (b) (c)

▲ **FIGURA 4.8 Preparación de una disolución por dilución. Ilustración del Ejemplo 4.10**
(a) Se utiliza una pipeta para extraer una muestra de 10,0 mL de K_2CrO_4(aq) 0,250 M. **(b)** La pipeta con K_2CrO_4 0,250 M se vacía en un matraz aforado de 250,0 mL. **(c)** A continuación se añade agua hasta que la disolución alcanza el enrase del cuello del matraz. En ese momento la disolución es 0,0100 M en K_2CrO_4.

EJEMPLO 4.10

Preparación de una disolución por dilución. Un determinado procedimiento de química analítica requiere utilizar una disolución de K_2CrO_4 0,0100 M. ¿Qué volumen de una disolución de K_2CrO_4 0,250 M debemos diluir con agua para preparar 0,250 L de disolución de K_2CrO_4 0,0100 M?

Solución

Para resolver este problema, imagine que invierte el sentido de la flecha de la Figura 4.7, es decir, comience con la disolución final porque se conocen más datos de ella. Calcule en primer lugar la cantidad de soluto que debe estar presente en la disolución *final*.

$$? \text{ mol } K_2CrO_4 = 0{,}250 \text{ L disol.} \times \frac{0{,}0100 \text{ mol } K_2CrO_4}{1 \text{ L disol.}} = 0{,}00250 \text{ mol } K_2CrO_4$$

Puesto que todo el soluto en la disolución diluida final procede de la disolución inicial más concentrada, se debe contestar a la pregunta: ¿qué volumen de la disolución de K_2CrO_4 0,250 M contiene 0,00250 moles de K_2CrO_4?

$$? \text{ L disolución} = 0{,}00250 \text{ mol } K_2CrO_4 \times \frac{1 \text{ L disolución}}{0{,}250 \text{ mol } K_2CrO_4} = 0{,}0100 \text{ L disolución}$$

De forma alternativa se puede utilizar la Ecuación (4.4). Se conoce el volumen de disolución que se desea preparar ($V_f = 250$ mL) y las concentraciones de las disoluciones final (0,0100 M) e inicial (0,250 M). Se necesita obtener el volumen inicial V_i. Observe que, aunque al obtener la Ecuación (4.4) se expresó el volumen en litros, al aplicarla se puede utilizar cualquier unidad de volumen, siempre que se usen las mismas unidades para V_i y V_f (mililitros en este caso). El término necesario para convertir los volúmenes a la unidad L aparecería en los dos lados de la ecuación y se cancelaría.

$$V_i = V_f \times \frac{M_f}{M_i} = 250.0 \text{ mL} \times \frac{0{,}0100 \text{ M}}{0{,}250 \text{ M}} = 10.0 \text{ mL}$$

Ejemplo Práctico A: Un volumen de 15,00 mL de la disolución de K_2CrO_4 0,450 M se diluye hasta 100,00 mL. ¿Cuál es la concentración de la nueva disolución?

Ejemplo Práctico B: Un vaso de precipitados con 275 mL de una disolución de NaCl 0,105 M se dejó destapado durante cierto tiempo y el volumen disminuyó hasta 237 mL, debido a la evaporación del agua. ¿Cuál es la nueva concentración de la disolución?

Estequiometría de las reacciones en disolución

Cuando se mide el volumen de una disolución de molaridad conocida, se obtiene un número determinado de moles de soluto. Por tanto, como en los cálculos estequiométricos se necesita trabajar con moles, se pueden utilizar en su lugar molaridades y volúmenes. El Ejemplo 4.11 ilustra esta idea. El factor de conversión clave del Ejemplo 4.11 es el mismo que en los ejemplos anteriores, el factor estequiométrico adecuado. La diferencia con estos ejemplos es la necesidad de utilizar la molaridad como factor de conversión del volumen de la disolución al número de moles del reactivo.

EJEMPLO 4.11

Relación entre la masa de un producto y el volumen y molaridad de la disolución de un reactivo. Una pipeta de 25,00 mL se llena con una disolución de $K_2CrO_4(aq)$ 0,250 M. Este volumen se añade a un exceso de $AgNO_3(aq)$. ¿Qué masa de $Ag_2CrO_4(s)$ precipitará de la disolución?

$$K_2CrO_4(aq) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\,KNO_3(aq)$$

Solución

(1) Determine la cantidad de K_2CrO_4 que reacciona; (2) utilice un factor estequiométrico de la ecuación química para obtener la cantidad de $Ag_2CrO_4(s)$ producido, expresada en moles;

(3) exprese la cantidad de $Ag_2CrO_4(s)$ como masa en gramos. La secuencia de conversión es: mL $K_2CrO_4 \longrightarrow$ mol $K_2CrO_4 \longrightarrow$ mol $Ag_2CrO_4 \longrightarrow$ g Ag_2CrO_4. Estas etapas se pueden combinar en una sola.

$$? \text{ g } Ag_2CrO_4 = 25{,}00 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0{,}250 \text{ mol } K_2CrO_4}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } Ag_2CrO_4}{1 \text{ mol } K_2CrO_4} \times \frac{331{,}7 \text{ g } Ag_2CrO_4}{1 \text{ mol } Ag_2CrO_4}$$

$$= 2{,}07 \text{ g } Ag_2CrO_4(s)$$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos mililitros de la disolución de K_2CrO_4 0,250 M deben añadirse a un exceso de $AgNO_3(aq)$ para obtener 1,50 g de Ag_2CrO_4?

(*Sugerencia*: considere que éste es el caso inverso del Ejemplo 4.11.)

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántos mililitros de una disolución de $AgNO_3(aq)$ 0,150 M son necesarios para reaccionar completamente con 175 mL de $K_2CrO_4(aq)$ 0,0855 M? ¿Qué masa de $Ag_2CrO_4(s)$ se obtiene?

En el Capítulo 5, veremos otros ejemplos adicionales de cálculos estequiométricos en los que intervienen disoluciones.

4.4 Determinación del reactivo limitante

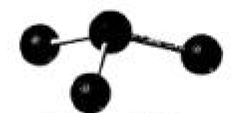
Cuando todos los reactivos se consumen en una reacción química de forma completa y simultánea se dice que los reactivos están en **proporciones estequiométricas**, es decir, en proporciones molares fijadas por los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada. Algunas veces se exige esta condición, por ejemplo en algunos analisis químicos. Otras veces, como en una reacción de precipitación, uno de los reactivos se transforma completamente en productos porque se utiliza un *exceso* de todos los demás reactivos. El reactivo que se consume por completo, llamado **reactivo limitante**, determina las cantidades de productos que se forman. En el Ejemplo 4.11, el K_2CrO_4 es el reactivo limitante y el $AgNO_3$ está presente en exceso. Hasta ahora se ha especificado el o los reactivos en exceso e implícitamente el reactivo limitante. En algunos casos, sin embargo, el reactivo limitante no se indica explícitamente, es decir se dan las cantidades de dos o más reactivos y es necesario establecer cuál es el reactivo limitante, como se sugiere en la analogía de la Figura 4.9.

▶ Entendemos por exceso de un reactivo que hay más reactivo presente que el que se consume en la reacción y que, transcurrida ésta, queda reactivo sobrante.



▲ **FIGURA 4.9 Una analogía de la determinación del reactivo limitante en una reacción química: preparación de un manual para un experimento**
A partir del número de copias disponibles y las instrucciones para confeccionar el manual, se concluye que solamente pueden prepararse 82 manuales completos y que el papel para gráficos es el reactivo limitante.

RECUERDE
que la primera etapa de un cálculo estequiométrico consiste en escribir la ecuación química ajustada de la reacción. Si la ecuación no se da como dato, el lector debe ser capaz de escribirla por sí mismo. ▶



Tricloruro de fósforo

EJEMPLO 4.12

Determinación del reactivo limitante en una reacción. El tricloruro de fósforo, PCl_3, es un compuesto importante desde el punto de vista comercial y es utilizado en la fabricación de pesticidas, aditivos para la gasolina y otros muchos productos. Se obtiene por combinación directa del fósforo y el cloro.

$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(l)$$

¿Qué masa de $PCl_3(l)$ se forma en la reacción de 125 g de P_4 con 323 g de Cl_2?

Solución

Un método ilustrado en la Figura 4.10 consiste en comparar la proporción molar inicial de los dos reactivos con la proporción en la que se combinan, 6 mol Cl_2 con 1 mol P_4 .Si hay más de 6 mol de Cl_2 por mol de P_4, el cloro está en exceso y P_4 es el reactivo limitante. Si hay menos de 6 mol de Cl_2 por mol de P_4, el cloro es el reactivo limitante.

$$?\ \text{mol } Cl_2 = 323\ \text{g } Cl_2 \times \frac{1\ \text{mol } Cl_2}{70{,}91\ \text{g } Cl_2} = 4{,}56\ \text{mol } Cl_2$$

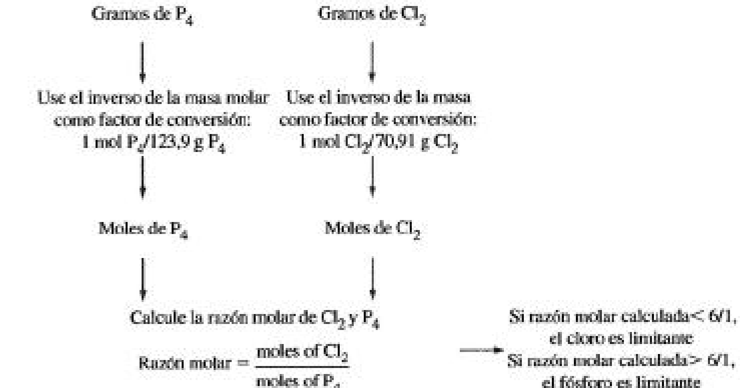
$$?\ \text{mol } P_4 = 125\ \text{g } P_4 \times \frac{1\ \text{mol } P_4}{123{,}9\ \text{g } P_4} = 1{,}01\ \text{mol } P_4$$

Se ve claramente que hay *menos de* 6 mol de Cl_2 por mol de P_4. El cloro es el reactivo limitante. Sólo queda calcular la masa de PCl_3 formada en la reacción de 323 g de Cl_2 con un exceso de P_4.

$$?\ \text{g } PCl_3 = 323\ \text{g } Cl_2 \times \frac{1\ \text{mol } Cl_2}{70{,}91\ \text{g } Cl_2} \times \frac{4\ \text{mol } PCl_3}{6\ \text{mol } Cl_2} \times \frac{137{,}3\ \text{g } PCl_3}{1\ \text{mol } PCl_3} = 417\ \text{g } PCl_3$$

Otro método que conduce al mismo resultado consiste en hacer dos cálculos separados: el cálculo de la masa de PCl_3 producida por la reacción de 323 g de Cl_2 con un exceso de P_4 (*respuesta*: 417 g de PCl_3) y el cálculo de la masa de PCl_3 producida por la reacción de 125 g de P_4 con un exceso de Cl_2 (*respuesta*: 554 g de PCl_3). Sólo puede haber una repuesta correcta que es el valor *más pequeño*.





▲ **FIGURA 4.10 Determinación del reactivo limitante en una reacción**
$P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(l)$

Ejemplo Práctico A: Si en el Ejemplo 4.12 se hacen reaccionar 215 g de P_4 con 725 g de Cl_2, ¿cuántos gramos de PCl_3 se formarían?

Ejemplo Práctico B: Si se hacen reaccionar PCl_3, Cl_2 y P_4O_{10}, en cantidad de 1,00 kg cada uno, ¿cuántos kilogramos de $POCl_3$ se formarán?

$$6\ PCl_3(l) + 6\ Cl_2(g) + P_4O_{10}(s) \longrightarrow 10\ POCl_3(l)$$

A veces en un problema de reactivo limitante nos interesa determinar cuánto queda sin reaccionar de un reactivo en exceso o la cantidad de producto que se forma. Este cálculo se muestra en el Ejemplo 4.13.

EJEMPLO 4.13

Determinación de la cantidad de reactivo o reactivos en exceso que queda después de la reacción ¿Qué masa de P_4 queda en exceso después de producirse la reacción del Ejemplo 4.12?

Solución

La clave de este problema es calcular la masa de P_4 que se consume. Este cálculo puede basarse en la masa de Cl_2 consumida

$$?\ g\ P_4 = 323\ g\ Cl_2 \times \frac{1\ mol\ Cl_2}{70{,}91\ g\ Cl_2} \times \frac{1\ mol\ P_4}{6\ mol\ Cl_2} \times \frac{123{,}9\ g\ P_4}{1\ mol\ P_4} = 94{,}1\ g\ P_4$$

o en la masa de PCl_3 producida.

$$?\ g\ P_4 = 417\ g\ PCl_3 \times \frac{1\ mol\ PCl_3}{137{,}3\ g\ PCl_3} \times \frac{1\ mol\ P_4}{4\ mol\ PCl_3} \times \frac{123{,}9\ g\ P_4}{1\ mol\ P_4} = 94{,}1\ g\ P_4$$

La masa de P_4 que queda después de la reacción es simplemente la diferencia entre la que había presente originalmente y la consumida, es decir,

$$125\ g\ de\ P_4\ iniciales - 94{,}1\ g\ de\ P_4\ consumidos = 31\ g\ de\ P_4\ que\ quedan$$

RECUERDE ▶ que en una resta, la magnitud con el número menor de dígitos después de la coma determina cómo puede expresarse el resultado. Como 125 no tiene ningún dígito después de la coma, no se puede poner ningún dígito detrás de la coma en 31.

Ejemplo Práctico A: En el Ejemplo práctico 4.12 A, ¿qué reactivo está en exceso y qué masa de ese reactivo queda después de producirse la reacción de obtención de PCl_3?

Ejemplo Práctico B: Si se hacen reaccionar 12,2 g de H_2 y 154 g de O_2, ¿qué gas y en qué cantidad queda en exceso después de la reacción?

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

4.5 Otros aspectos prácticos de la estequiometría de la reacción

Hay otros aspectos acerca de la estequiometría de la reacción que interesan tanto en el laboratorio como en la planta de fabricación. Uno de ellos es que las cantidades de los productos que se calculan para una reacción pueden no coincidir con las que realmente se obtienen. Concretamente, la cantidad de un producto puede ser inevitablemente menor de lo que se espera. También puede ocurrir que el camino para obtener un producto requiera llevar a cabo varias reacciones de forma consecutiva. Por último, en algunos casos, pueden tener lugar dos o más reacciones de forma simultánea. Estas cuestiones se tratan en esta sección.

Rendimiento teórico, rendimiento real y rendimiento porcentual

El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto que se espera, *calculada* a partir de unas cantidades dadas de los reactivos. La cantidad de producto que *realmente* se obtiene se llama **rendimiento real**. El **rendimiento porcentual** se define como

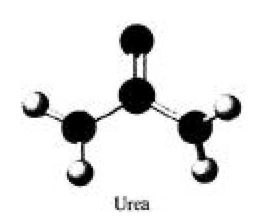
$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad (4.5)$$

En muchas reacciones el rendimiento real es casi exactamente igual al rendimiento teórico y se dice que las reacciones son *cuantitativas*. Estas reacciones se pueden utilizar para llevar a cabo análisis químicos cuantitativos, por ejemplo. Por otra parte, en algunas reacciones el rendimiento real es menor *que* el rendimiento teórico, siendo el rendimiento porcentual menor del 100 por cien. El rendimiento puede ser menor del 100 por cien por muchos motivos. El producto de la reacción rara vez aparece en forma pura y se puede perder algo de producto al manipularlo en las etapas de purificación necesarias. Esto reduce el rendimiento. En muchos casos los reactivos pueden participar en otras reacciones distintas de la que nos interesa. Estas son las llamadas *reacciones secundarias* y los productos no deseados se llaman **subproductos**. El rendimiento del producto principal se reduce en la misma medida en que tienen lugar estas reacciones secundarias. Finalmente, si tiene lugar una reacción reversible, parte del producto que se espera puede reaccionar para dar nuevamente los reactivos y, de nuevo, el rendimiento es menor de lo esperado.

A veces el rendimiento aparente es mayor del 100 por cien. Como no puede obtenerse algo de la nada, esta situación normalmente pone de manifiesto un error en la técnica utilizada. Algunos productos se forman por precipitación de una disolución. El producto puede estar humedecido por el disolvente, obteniéndose para el producto húmedo una masa mayor de lo esperado. Si se seca mejor el producto, se obtendrá una determinación más exacta del rendimiento. Otra posibilidad es que el producto esté contaminado con un exceso de reactivo o con un subproducto. Esto hace que la masa del producto parezca mayor de lo esperado. En cualquier caso, un producto debe ser purificado antes de determinar el rendimiento.

En el Ejemplo 4.4, establecemos los rendimientos teórico, real y porcentual de un importante proceso industrial.

EJEMPLO 4.14


Urea

Determinación de los rendimientos teórico, real y porcentual. Cada año se producen millones de toneladas de urea, $CO(NH_2)_2$, utilizada como fertilizante. La reacción que se emplea es

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

La mezcla habitualmente empleada para iniciar la reacción tiene una proporción molar de NH_3 y CO_2 3:1. Si se forman 47,7 g de urea *por mol* de CO_2 que reacciona, ¿cuáles son **(a)** el rendimiento teórico; **(b)** el rendimiento real; **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

Solución

(a) Las proporciones estequiométricas son 2 moles de NH_3: 1 mol de CO_2. Como la proporción molar de NH_3 y CO_2 que se utiliza es 3:1, NH_3 está en exceso y CO_2 es el reactivo limitante. Como la cantidad de urea obtenida se expresa por mol de CO_2, deberíamos basar el cálculo en 1,00 mol de CO_2.

$$\text{rendimiento teórico} = 1{,}00\ \text{mol}\ CO_2 \times \frac{1\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2}{1\ \text{mol}\ CO_2} \times \frac{60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2}{1\ \text{mol}\ CO(NH_2)_2}$$
$$= 60{,}01\ \text{g}\ CO(NH_2)_2$$

(b) $\text{rendimiento real} = 47{,}7\ \text{g}\ CO(NH_2)_2$

(c) $$\%\ \text{rendimiento} = \frac{47{,}7\ \text{g}\ CO(NH_2)_2}{60{,}1\ \text{g}\ CO(NH_2)_2} \times 100\% = 79{,}4\%$$

Ejemplo Práctico A: El formaldehído, CH_2O, puede prepararse a partir de metanol, utilizando un catalizador de cobre, según la siguiente reacción:

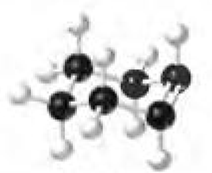
$$CH_3OH(g) \longrightarrow CH_2O(g) + H_2(g)$$

Si se producen 25,7 g de $CH_2O(g)$ por cada mol de metanol que reacciona, ¿cuáles son **(a)** el rendimiento teórico; **(b)** el rendimiento real; **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

Ejemplo Práctico B: La reacción de 25,0 g de P_4 con 91,5 g de Cl_2 produce 104 g de PCl_3. ¿Cuál es el rendimiento porcentual? $P_4 + 6\,Cl_2 \longrightarrow 4\,PCl_3$



Ciclohexanol



Ciclohexeno

▶ Considere esta primera etapa como un problema de álgebra. Si el 83 por ciento de un número es igual a 25, ¿cuál es ese número? $0{,}83x = 25$; $x = 25/0{,}83 = 30$.

Si se sabe que un rendimiento va a ser menor del 100 por cien, es necesario reajustar las cantidades de los reactivos a utilizar para obtener la cantidad deseada de producto. Es decir, no se pueden utilizar simplemente las cantidades teóricas de los reactivos; debemos utilizar más. Esto se ilustra en el Ejemplo 4.15.

EJEMPLO 4.15

Ajuste de las cantidades de los reactivos de acuerdo con el rendimiento porcentual de una reacción. El ciclohexanol, $C_6H_{11}OH$, calentado con ácido sulfúrico o fosfórico, se transforma en ciclohexeno, C_6H_{10}.

$$C_6H_{11}OH(l) \longrightarrow C_6H_{10}(l) + H_2O(l) \qquad (4.6)$$

Si el rendimiento porcentual de esta reacción es del 83 por ciento, ¿qué masa de ciclohexanol debe utilizarse para obtener 25 g de ciclohexeno?

Solución

Primero conteste a esta pregunta: si los 25 g de C_6H_{10} representan solamente el 83 por ciento del rendimiento teórico, ¿cuál es el rendimiento teórico? Entonces podemos calcular la cantidad de $C_6H_{11}OH$ que se necesita para producir este rendimiento teórico de C_6H_{10}.

Etapa 1. Reordene la Ecuación (4.5) y calcule el rendimiento teórico.

$$\text{rendimiento teórico} = \frac{\text{rendimiento real} \times 100\%}{\text{rendimiento porcentual}} = 25\text{ g} \times 100\%/83\% = 30\text{ g}$$

Etapa 2. Calcule la cantidad de $C_6H_{11}OH$ necesaria para obtener 30 g de C_6H_{10}.

$$?\text{ g } C_6H_{11}OH = 30\text{ g } C_6H_{10} \times \frac{1\text{ mol } C_6H_{10}}{82{,}1\text{ g } C_6H_{10}} \times \frac{1\text{ mol } C_6H_{11}OH}{1\text{ mol } C_6H_{10}} \times \frac{100{,}2\text{ g } C_6H_{11}OH}{1\text{ mol } C_6H_{11}OH}$$

$$= 37\text{ g } C_6H_{11}OH$$

Ejemplo Práctico A: Si el rendimiento porcentual para la formación de urea del Ejemplo 4.14 fuese 87,5 por ciento, ¿qué masa de CO_2 habría que utilizar junto con un exceso de NH_3 para obtener 50,0 g de $CO(NH_2)_2$?

Ejemplo Práctico B: Calcule la masa de ciclohexanol ($C_6H_{11}OH$) necesaria para obtener 45,0 g de ciclohexeno (C_6H_{10}) mediante la reacción (4.6) sabiendo que la reacción tiene un rendimiento del 86,2 por ciento y el ciclohexanol tiene una pureza de 92,3 por ciento.

Reacciones consecutivas, reacciones simultáneas y reacciones netas

Siempre que sea posible, ya sea en el laboratorio o en la la planta de fabricación, son preferibles los procesos que proporcionan un producto a través de una única reacción. Frecuentemente estos procesos dan un rendimiento más alto porque no hay necesidad de retirar los productos de la mezcla de reacción para ser procesados de nuevo en las reacciones siguientes. Pero en muchos casos es inevitable una reacción en varias etapas. Las reacciones que tienen lugar una tras otra en una secuencia para proporcionar el producto final se llaman **reacciones consecutivas**. En las **reacciones simultáneas**, dos o más sustancias reaccionan independientemente una de la otra en reacciones separadas que transcurren al mismo tiempo.

El Ejemplo 4.16 presenta un proceso industrial que se lleva a cabo mediante dos reacciones que transcurren consecutivamente. La clave del cálculo es utilizar un factor estequiométrico para cada reacción. El Ejemplo práctico 4.16B trata de dos reacciones que transcurren simultáneamente obteniéndose un producto común, el gas hidrógeno.

Tetracloruro de titanio

EJEMPLO 4.16

Cálculo de la cantidad de una sustancia producida mediante reacciones que tienen lugar consecutivamente. El dióxido de titanio, TiO_2, es el pigmento blanco más frecuentemente utilizado en pinturas, tras haber desplazado a la mayoría de los pigmentos que emplean plomo por sus riesgos medioambientales. Antes de utilizar TiO_2, sin embargo, deben eliminarse las impurezas coloreadas que acompañan al TiO_2 en la naturaleza. Uno de los procesos de purificación transforma el $TiO_2(s)$ impuro en $TiCl_4(g)$ que se reconvierte en $TiO_2(s)$ puro. ¿Qué masa de carbono se consume cuando se produce 1,00 kg de $TiO_2(s)$ puro según este proceso?

$$2\,TiO_2\,(\text{impuro}) + 3\,C(s) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,TiCl_4(g) + CO_2(g) + 2\,CO(g)$$
$$TiCl_4(g) + O_2(g) \longrightarrow TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g)$$

Solución

Este cálculo requiere empezar con el producto, TiO_2, y trabajar en sentido inverso hasta llegar a uno de los reactivos, el carbono. Primero pasamos de moles de TiO_2 a moles de $TiCl_4$ en la *segunda* reacción y después de moles de $TiCl_4$ a moles de C en la *primera* reacción. La secuencia de conversión global, que incluye también otras conversiones entre gramos y moles de sustancias, es:

$$?\,g\,C = 1{,}00\,kg\,TiO_2 \times \frac{1000\,g\,TiO_2}{1\,kg\,TiO_2} \times \frac{1\,mol\,TiO_2}{79{,}88\,g\,TiO_2} \times \frac{1\,mol\,TiCl_4}{1\,mol\,TiO_2} \times \frac{3\,mol\,C}{2\,mol\,TiCl_4}$$
$$\times \frac{12{,}01\,g\,C}{1\,mol\,C} = 226\,g\,C$$

Ejemplo Práctico A: El ácido nítrico, HNO_3, se produce a partir de amoníaco y oxígeno según las siguientes reacciones consecutivas

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

¿Cuántos gramos de ácido nítrico pueden obtenerse a partir de 1 kg de $NH_3(g)$ si el NO(g) de la tercera reacción *no* se recicla?

Ejemplo Práctico B: Las aleaciones de magnalio se utilizan mucho en la construcción aeronaútica. Una de estas aleaciones contiene 70 por ciento de Al y 30 por ciento de Mg, en masa. ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se producen en la reacción de una muestra de 0,710 g de esta aleación con un exceso de HCl(aq)?

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$
$$Mg(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

Generalmente se pueden combinar una serie de reacciones químicas para obtener una única reacción que represente la reacción global o neta. La ecuación para esta reacción global es la ecuación neta. A veces se puede utilizar esta ecuación neta para resolver los problemas en vez de trabajar con las ecuaciones individuales. Esta estrategia no puede utilizarse, sin embargo, si la sustancia de interés no es un reactivo inicial o un producto final y aparece solamente en una de las reacciones intermedias. Las sustancias que se producen en una etapa y se consumen en otra etapa de un proceso que consta de varias etapas se denominan **intermedios de reacción**. En el Ejemplo 4.16, el $TiCl_4(g)$ es un intermedio.

Para escribir una reacción neta para el Ejemplo 4.16 multiplique los coeficientes de la segunda ecuación por el factor 2, sume la primera ecuación y simplifique, eliminando las sustancias que aparecen a ambos lados de la ecuación neta.

$$2\,\cancel{TiO_2}\,(\text{impuro}) + 3\,C(s) + 4\,\cancel{Cl_2(g)} \longrightarrow 2\,\cancel{TiCl_4(g)} + CO_2(g) + 2\,CO(g)$$
$$2\,\cancel{TiCl_4(g)} + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,\cancel{TiO_2(s)} + 4\,\cancel{Cl_2(g)}$$

Ecuación neta: $$3\,C(s) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,CO(g)$$

Atención a... La química industrial



Los productos químicos se fabrican a gran escala y se venden para una gran variedad de aplicaciones, desde alimentos hasta fármacos. Diariamente, se obtienen toneladas de productos químicos que se utilizan directamente o como reactivos en la producción de otros materiales (*Véase* la Tabla 4.1). Es importante que estos productos se obtengan con rendimientos altos y con gran pureza, pero no siempre es fácil. Los químicos industriales y los ingenieros químicos deben tener en cuenta muchos factores a la hora de tomar decisiones sobre la construcción y el funcionamiento de una planta química.

Examinemos algunos de estos factores utilizando como ejemplo la obtención de la hidracina, N_2H_4, mediante un método de fabricación llamado proceso Raschig. La hidracina se utiliza como combustible de cohetes, como materia prima para obtener pesticidas y en el tratamiento de aguas, para eliminar el oxígeno disuelto en el agua caliente de los sistemas de calefacción.

TABLA 4.1 Los diez productos químicos fabricados en mayor cantidad en los Estados Unidos (1999)

Número	Miles de millones de libras	Producto químico	Fórmula	Principales aplicaciones y productos finales
1	90,2	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Fertilizantes, metalurgia, refinado del petróleo, obtención de productos químicos.
2	866*	Nitrógeno	N_2	Atmósferas inertes, electrónica, recuperación de petróleo, industria metalúrgica, congelación de alimentos.
3	691*	Oxígeno	O_2	Fabricación de acero y otros procesos metalúrgicos, obtención de productos químicos, medicina.
4	55,8	Etileno	C_2H_4	Obtención de plásticos, anticongelantes, fibras, disolventes.
5	45,2	Óxido de calcio (cal viva)	CaO	Metalurgia, control de la contaminación y tratamiento de aguas residuales, obtención de productos químicos, tratamiento de aguas urbanas.
6	37,9	Amoníaco	NH_3	Fertilizantes, obtención de plásticos, fibras y explosivos.
7	29,1	Propileno	C_3H_6	Plásticos, fibras y disolventes.
8	27,5	Ácido fosfórico	H_3PO_4	Fertilizantes, fosfatos para la industria alimentaria
9	26,6	Cloro	Cl_2	Obtención de productos orgánicos, plásticos, pulpa y papel.
10	22,8	Hidróxido de sodio	NaOH	Obtención de productos químicos, papel, pulpa, jabones y detergentes, refinado de aceites.

* Cantidad en miles de millones de pies cúbicos

Este es un resultado interesante. Sugiere que: (a) en la segunda reacción se debería obtener la misma cantidad de TiO_2 con la que se comenzó la primera; (b) el $Cl_2(g)$ que se produce en la segunda reacción puede reciclarse en la primera reacción; y (c) las únicas sustancias que realmente se consumen en la reacción neta son C(s) y $O_2(g)$. Puede verse también que no podría haberse utilizado la ecuación neta en el cálculo del Ejemplo 4.16 porque el $TiO_2(s)$ no aparece en ella.

Reacciones en etapas, intermedios y ecuación química neta

Un proceso industrial se suele llevar a cabo en varias etapas. El proceso Raschig consta de tres etapas.

1. Cl_2(g) y NaOH(aq) reaccionan para dar hipoclorito de sodio, NaOCl(aq).

$$2\ NaOH(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow NaOCl(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$$

2. NH_3(aq) reacciona con NaOCl(aq) formándose cloramina, NH_2Cl(aq).

$$NaOCl(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_2Cl(aq) + NaOH(aq)$$

3. El NH_3(l) adicional reacciona con NH_2Cl(aq) formándose hidracina, N_2H_4(aq).

$$NH_3(l) + NH_2Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$$

NaOCl(aq) y NH_2Cl(aq) son intermedios del proceso. Su presencia es crucial en el proceso global pero se consumen inmediatamente después de su formación. La hidracina es el *producto final* del proceso y el proceso global puede representarse mediante la ecuación química neta.

$$2\ NaOH(aq) + Cl_2(g) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow N_2H_4(aq) + 2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l) \qquad (4.7)$$

Observe que los intermedios no aparecen en la ecuación química neta de esta reacción.

Subproductos y reacciones secundarias

La Ecuación (4.7) muestra dos productos adicionales además de N_2H_4: NaCl y H_2O. Las sustancias que se forman junto con el producto que se desea obtener se llaman *subproductos*. Los subproductos por sí mismos pueden tener valor comercial, una característica que aumenta el éxito económico de un proceso.

Los subproductos pueden formarse también como resultado de *reacciones secundarias* que compiten con la reacción principal. Por ejemplo, un intermedio, la cloramina, NH_2Cl, reacciona con la hidracina para dar NH_4Cl y N_2 como subproductos.

$$2\ NH_2Cl(aq) + N_2H_4(aq) \longrightarrow 2\ NH_4Cl(aq) + N_2(g) \qquad (4.8)$$

Las reacciones secundarias disminuyen el rendimiento del producto que se desea obtener, por ello es importante para los químicos industriales y los ingenieros químicos encontrar condiciones que las minimicen.

Condiciones de reacción

Incluso cuando las condiciones de la reacción química se indican en la ecuación química encima de la flecha, probablemente no se dan los motivos de estas condiciones. La temperatura, la presión y la presencia de catalizadores que ayudan a acelerar la reacción, son todas ellas condiciones importantes que necesitan ser controladas para obtener el producto final con el máximo rendimiento.

Una modificación reciente de la reacción indicada en la Ecuación (4.7), ha sido realizar la reacción en acetona, $(CH_3)_2CO$, en lugar de en agua. Este cambio de disolvente modifica el mecanismo de la reacción, es decir, el camino por el que las moléculas de los reactivos se transforman en las moléculas de los productos. Como resultado, se elimina en gran medida la reacción secundaria, Ecuación (4.8), y el rendimiento de la hidracina aumenta desde un 60-80 por ciento a casi el 100 por cien. Actualmente la mayor parte de las plantas químicas de los Estados Unidos utilizan el proceso modificado, pero algunas todavía utilizan el proceso original. Esto pone de manifiesto dos características:

1. Los métodos industriales de fabricación de productos químicos se modifican constantemente y
2. El cambio a un nuevo proceso se hace de forma gradual, según se van construyendo plantas nuevas o reconvirtiendo las ya existentes.

Purificación

La purificación del producto es una última etapa imprescindible en cualquier proceso. Rara vez el producto final es suficientemente puro para sus distintas aplicaciones. La hidracina que se produce en la reacción (4.7) está en disolución acuosa diluida, junto con NH_3, NaCl, NH_4Cl y trazas de NaOH. El amoníaco y el agua se eliminan evaporándolos de la disolución (destilación). Las sustancias como NaCl, NH_4Cl y NaOH se depositan como sólidos cuando el agua de la disolución se evapora (cristalización). Los sólidos se eliminan por filtración. Se obtiene finalmente un producto que contiene más del 98 por ciento de N_2H_4. El NH_3 recuperado en el proceso de purificación se vuelve a utilizar en la etapa 2 del proceso. Esto pone de manifiesto otro importante principio de la química industrial. *Los materiales se reciclan siempre que sea posible.*

Resumen

Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas; las ecuaciones deben estar ajustadas, de modo que el número total de átomos de cada elemento no cambie en la reacción. Los estados físicos de los reactivos y los productos y las condiciones de la reacción pueden indicarse también. Los cálculos basados en la ecuación química utilizan unos factores de conversión que se obtienen a partir de la ecuación (los factores estequiométricos). En estos cálculos suelen ser necesarias las masas molares, las densidades y las composiciones porcentuales.

La molaridad de una disolución es la cantidad de soluto, expresada en moles, que hay en un litro de disolución. La molaridad puede utilizarse como factor de conversión entre el volumen de la disolución y la cantidad de soluto. La molaridad como factor de conversión puede aplicarse en disoluciones individuales, en los ca-

sos de mezcla o dilución de disoluciones por adición de más disolvente, y en las reacciones que transcurren en disolución.

En ocasiones hay otros aspectos a considerar en los cálculos estequiométricos: puede ser necesario identificar un único reactivo, el reactivo limitante, que determina la cantidad de producto obtenida. Algunas reacciones proporcionan exactamente la cantidad de producto calculada. Se dice que tienen un rendimiento del 100 por cien. Otras reacciones tienen un rendimiento real menor del valor teórico y su rendimiento es menor del 100 por cien. En algunos casos, el producto final se obtiene en una secuencia de reacciones. A veces se puede sustituir una serie de ecuaciones para las reacciones consecutivas por una única ecuación neta.

Ejemplo de recapitulación

El nitrito de sodio se utiliza para obtener tintes de tejidos, como conservante en las industrias cárnicas (para la prevención del botulismo), como agente blanqueador de fibras y en fotografía. Puede prepararse haciendo pasar los gases monóxido de nitrógeno y oxígeno a través de una disolución acuosa de carbonato de sodio. El gas dióxido de carbono es otro de los productos de la reacción.

En una reacción con un rendimiento del 95,0 por ciento, 225 mL de disolución acuosa de carbonato de sodio 1,50 M reaccionan con 22,1 g de óxido nítrico en un exceso considerable de oxígeno. ¿Qué masa de nitrito de sodio se obtiene?

1. *Escriba una ecuación química para la reacción*. Esto requiere sustituir los nombres de las sustancias por fórmulas y ajustar la expresión con fórmulas.

Los reactivos son una disolución de carbonato de sodio [$Na_2CO_3(aq)$], monóxido de nitrógeno [$NO(g)$] y oxígeno [$O_2(g)$]. Los productos son una disolución de nitrito de sodio [$NaNO_2(aq)$] y dióxido de carbono [$CO_2(g)$]. La ecuación ajustada es:

$$2\,Na_2CO_3(aq) + 4\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 4\,NaNO_2(aq) + 2\,CO_2(g)$$

2. *Determine el reactivo limitante*. Para hacer esto, determine primero el número de moles de Na_2CO_3 que hay en 225 mL de disolución 1,50 M y el número de moles de NO que hay en 22,1 g de NO. (Se indica que el oxígeno está en exceso).

$$?\text{ mol } Na_2CO_3 = 0{,}225\text{ L disol.} \times \frac{1{,}50\text{ mol } Na_2CO_3}{\text{L disol.}} = 0{,}338\text{ mol } Na_2CO_3$$

$$?\text{ mol NO} = 22{,}1\text{ g NO} \times \frac{1\text{ mol NO}}{30{,}01\text{ g NO}} = 0{,}736\text{ mol NO}$$

La proporción molar de NO y Na_2CO_3 es 0,736/0,338 = 2,18. Como este valor es mayor que la proporción molar 2:1 obtenida de la ecuación química, NO está en exceso y Na_2CO_3 es el reactivo limitante.

3. *Determine el rendimiento teórico de la reacción*. Este cálculo se basa en la cantidad de Na_2CO_3, el reactivo limitante.

$$?\text{ g } Na_2CO_3 = 0{,}338\text{ mol } Na_2CO_3 \times \frac{4\text{ mol } NaNO_2}{2\text{ mol } Na_2CO_3} \times \frac{69{,}00\text{ g } NaNO_2}{1\text{ mol } NaNO_2} = 46{,}6\ NaNO_2$$

4. *Determine el rendimiento real*. Utilice la expresión (4.5) que relaciona el rendimiento porcentual (95,0 por ciento), el rendimiento teórico (46,6 g de $NaNO_2$) y el rendimiento real.

$$\text{rendimiento real} = \frac{\%\text{rendimiento} \times \text{rendimiento teórico}}{100\%} = 95{,}0\% \times \frac{46{,}6\text{ g } NaNO_2}{100\%} = 44{,}3\text{ g } NaNO_2$$

Términos clave

coeficiente estequiométrico (4.1)
disolvente (4.3)
ecuación ajustada (4.1)
ecuación química (4.1)
estequiometría (4.2)
factor estequiométrico (4.2)
intermedio de reacción (4.5)
molaridad (4.3)
producto (4.1)
proporciones estequiométricas (4.4)
reacción neta (4.5)
reacción química (4.1)
reacciones consecutivas (4.5)
reacciones simultáneas (4.5)
reactivo (4.1)
reactivo limitante (4.4)
rendimiento real (4.5)
rendimiento porcentual (4.5)
rendimiento teórico (4.5)
soluto (4.3)
subproducto (4.5)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos:
   (a) $\xrightarrow{\Delta}$; **(b)** (aq); **(c)** coeficiente estequiométrico; **(d)** ecuación neta.
2. Describa brevemente las siguientes ideas o métodos: **(a)** ajuste de una ecuación química; **(b)** preparación de una disolución por dilución; **(c)** determinación del reactivo limitante en una reacción.
3. Explique las diferencias importantes en cada pareja de los términos siguientes: **(a)** fórmula química y ecuación química; **(b)** reacción de descomposición y reacción de síntesis; **(c)** soluto y disolvente; **(d)** rendimiento real y rendimiento porcentual.
4. Ajuste las siguientes ecuaciones por tanteo.
   (a) $Na_2SO_4(s) + C(s) \longrightarrow Na_2S(s) + CO(g)$
   (b) $HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + Cl_2(g)$
   (c) $PCl_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + HCl(aq)$
   (d) $PbO(s) + NH_3(g) \longrightarrow Pb(s) + N_2(g) + H_2O(l)$
   (e) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + NH_3(g)$

5. Escriba ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones:
(a) magnesio + oxígeno ⟶ óxido de magnesio
(b) monóxido de nitrógeno + oxígeno ⟶ dióxido de nitrógeno
(c) etano (C_2H_6) + oxígeno ⟶ dióxido de carbono + agua
(d) sulfato de plata en disolución acuosa + ioduro de bario en disolución acuosa ⟶ sulfato de bario sólido + ioduro de plata sólido

6. Escriba una ecuación química ajustada que represente:
(a) la combustión completa del C_7H_{16};
(b) la combustión completa del C_4H_9OH;
(c) la reacción de neutralización del ácido iodhídrico con una disolución acuosa de carbonato de sodio para dar ioduro de sodio, agua y el gas dióxido de carbono;
(d) la precipitación del hidróxido de hierro(III) al mezclar disoluciones acuosas de cloruro de hierro(III) e hidróxido de sodio.

7. En un examen se pidió a los alumnos que escribieran una ecuación ajustada para la descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y gas oxígeno. Entre las respuestas incorrectas se encontraban las tres que se dan a continuación. Indique lo que es incorrecto en cada caso.
(a) $KClO_3(s) \longrightarrow KCl(s) + 3\,O(g)$
(b) $KClO_3(s) \longrightarrow KCl(s) + O_2(g) + O(g)$
(c) $KClO_3(s) \longrightarrow KClO(s) + O_2(g)$

8. Diga cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas para la reacción: $2\,H_2S + SO_2 \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O$. Justifique su respuesta. **(1)** se producen 3 moles de S por cada mol de H_2S; **(2)** se producen 3 g de S por cada gramo de SO_2 que se consume; **(3)** se produce 1 mol de H_2O por cada mol de H_2S que se consume; **(4)** dos tercios del S que se produce proceden del H_2S; **(5)** el número total de moles de producto es igual al número de moles de reactivo consumidos.

9. El metal hierro reacciona con el gas cloro según la reacción:

$$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s)$$

¿Cuántos moles de $FeCl_3$ se obtienen cuando reaccionan 7,26 moles de Cl_2 con un exceso de Fe?

10. ¿Cuántos gramos de O_2 se producen en la descomposición de 43,4 g de $KClO_3$?

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

11. Si se obtienen 0,337 moles de PCl_3 según la reacción

$$6\,Cl_2 + P_4 \longrightarrow 4\,PCl_3$$

¿cuántos gramos de Cl_2 y P_4 se consumen?

12. La siguiente reacción del superóxido de potasio, KO_2, se utiliza en sistemas de supervivencia para reemplazar al CO_2 por O_2 en el aire expirado.

$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de $O_2(g)$ se producen cuando reaccionan 156 g de $CO_2(g)$ con un exceso de $KO_2(s)$?
(b) ¿Cuántos gramos de $KO_2(s)$ se consumen por cada 100 g de $CO_2(g)$ eliminados de un aire expirado?
(c) ¿Cuántas moléculas de O_2 se producen por cada miligramo de KO_2 que se consume?

13. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos cuando se disuelven en agua?
(a) 2,92 mol de CH_3OH en 7,16 L de disolución
(b) 7,69 mmol de C_2H_5OH en 50,00 mL de disolución
(c) 25,2 g de $CO(NH_2)_2$ en 275 mL de disolución
(d) 18,5 mL de $C_3H_5(OH)_3$ (d = 1,26 g/mL) en 375 mL de disolución

14. ¿Qué cantidad de soluto hace falta para preparar las siguientes disoluciones?
(a) cantidad de NaI, en moles, para preparar $2{,}55\times10^3$ L de disolución de NaI 0,125 M
(b) masa de Na_2CO_3, en gramos, para preparar 475 mL de disolución de Na_2CO_3 0,398 M
(c) masa de $CaCl_2$, en mg, *por cada mililitro* de disolución de $CaCl_2$ 0,148 M.

15. *Sin hacer cálculos detallados*, explique cuál de las siguientes disoluciones es una disolución de KCl 1,00 M: 1,00 L de disolución conteniendo 100 g de KCl; 500 mL de disolución conteniendo 74,6 g de KCl; una disolución que contiene 7,46 mg de KCl por mL; 5,00 L de disolución conteniendo 373 g de KCl.

16. ¿Qué volumen en mililitros debe tomarse de una disolución de $AgNO_3$ 0,650 M para preparar por dilución 250,0 mL de $AgNO_3$ 0,423 M?

17. Se evapora agua de 135 mL de una disolución de K_2SO_4 0,188 M hasta que el volumen de la disolución es de 105 mL. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de K_2SO_4 resultante?

18. Se añade un exceso de $NaHCO_3(s)$ a 415 mL de una disolución de $Cu(NO_3)_2(aq)$ 0,275 M. ¿Cuántos gramos de $CuCO_3(s)$ precipitarán de la disolución?

$$Cu(NO_3)_2(aq) + 2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow CuCO_3(s) + 2\,NaNO_3(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

19. ¿Cuántos mililitros de HCl(aq) 2,35 M hacen falta para disolver un trozo de 1,75 g de carbonato de calcio (mármol)?

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

20. Se hace reaccionar una muestra de 0,78 moles de hidruro de calcio (CaH_2) con 1,52 moles de agua. ¿Cuántos moles de H_2 se producirán?

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2\,H_2(g)$$

21. Se añade una muestra de 0,696 moles de Cu a 136 mL de $HNO_3(aq)$ 6,0 M. Suponiendo que la siguiente reacción es la única que tiene lugar ¿reaccionará todo el Cu?

$$3\,Cu(s) + 8\,HNO_3(aq) \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2(aq) + 4\,H_2O(l) + 2\,NO(g)$$

22. En la reacción de 1,80 moles de CCl_4 con un exceso de HF, se forman 1,55 moles de CCl_2F_2 ¿Cuáles son los rendimientos **(a)** teórico, **(b)** real y **(c)** porcentual de esta reacción?

$$CCl_4 + 2\,HF \longrightarrow CCl_2F_2 + 2\,HCl$$

23. En la siguiente reacción, 100,0 g de $C_6H_{11}OH$ proporcionaron 64,0 g de C_6H_{10}.

$$C_6H_{11}OH \longrightarrow C_6H_{10} + H_2O$$

(a) ¿Cuál es el rendimiento teórico de la reacción?
(b) ¿Cuál es el rendimiento porcentual ?
(c) ¿Qué masa de $C_6H_{11}OH$ debería haber sido utilizada para producir 100,0 g de C_6H_{10} si el rendimiento fuese el determinado en el apartado (b)?

24. La tiza está compuesta por carbonato de calcio y sulfato de calcio, con algunas impurezas como SiO_2. Solamente el $CaCO_3$ reacciona con HCl(aq) diluido. ¿Cuál es la masa porcentual de $CaCO_3$ en un trozo de tiza de 3,28 g que produce 0,981 g de $CO_2(g)$?
[*Sugerencia:* ¿qué masa de $CaCO_3$ produce 0,981 g de $CO_2(g)$?]

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Ejercicios

Escritura y ajuste de ecuaciones químicas

25. Ajuste por tanteo las siguientes reacciones:

(a) $Cr_2O_3(s) + Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + Cr(l)$

(b) $CaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$

(c) $H_2(g) + Fe_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} Fe(l) + H_2O(g)$

(d) $NCl_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow NH_3(g) + HOCl(aq)$

26. Ajuste por tanteo las siguientes reacciones:

(a) $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \xrightarrow{\Delta} Cr_2O_3(s) + N_2(g) + H_2O(g)$

(b) $NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(aq) + NO(g)$

(c) $H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow S(g) + H_2O(g)$

(d) $SO_2Cl_2 + HI \longrightarrow H_2S + H_2O + HCl + I_2$

27. Escriba las ecuaciones ajustadas que representan la combustión completa de: **(a)** butano, C_4H_{10}; **(b)** alcohol isopropílico, $CH_3CH(OH)CH_3$; **(c)** ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$.

28. Escriba las ecuaciones ajustadas que representan la combustión completa de:

(a) propileno, C_3H_6;

(b) glicerina (glicerol) $CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH$;

(c) ácido tiobenzoico, C_6H_5COSH.

29. Escriba las ecuaciones ajustadas que representan las siguientes reacciones:

(a) la descomposición térmica del nitrato de amonio sólido para dar el gas monóxido de dinitrógeno (gas hilarante) y vapor de agua;

(b) la reacción del carbonato de sodio en disolución acuosa con ácido clorhídrico para dar agua, gas dióxido de carbono y cloruro de sodio en disolución acuosa;

(c) la reacción de los gases metano (CH_4), amoníaco y oxígeno para dar cianuro de hidrógeno gaseoso y vapor de agua.

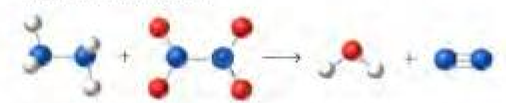
30. Escriba las ecuaciones ajustadas que representan las siguientes reacciones:

(a) la reacción del dióxido de azufre gaseoso con el gas oxígeno para dar trióxido de azufre gaseoso (reacción que interviene en la fabricación industrial del ácido sulfúrico);

(b) la disolución de piedra caliza (carbonato de calcio) en agua que contiene dióxido de carbono para dar hidrógeno carbonato de calcio, una reacción que produce dureza temporal del agua en los suelos;

(c) la reacción de amoníaco y monóxido de nitrógeno para dar nitrógeno y vapor de agua.

31. Escriba una ecuación química ajustada para la reacción que se muestra a continuación:



32. Escriba una ecuación química ajustada para la reacción que se muestra a continuación:

Estequiometría de las reacciones químicas

33. Un método de laboratorio para preparar $O_2(g)$ consiste en la descomposición de $KClO_3(s)$.

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de $O_2(g)$ se producen cuando se descomponen 32,8 g de $KClO_3$?

(b) ¿Cuántos gramos de $KClO_3$ deben descomponerse para obtener 50,0 g de O_2?

(c) ¿Cuántos gramos de KCl se forman al descomponerse $KClO_3$ formando 28,3 g de O_2?

34. Un método comercial de obtención de hidrógeno consiste en hacer reaccionar el hierro y el vapor de agua.

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \xrightarrow{\Delta} Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de H_2 pueden obtenerse si 42,7 g de Fe reaccionan con un exceso de $H_2O(g)$ [vapor de agua]?

(b) ¿Cuántos gramos de H_2O se consumen cuando 63,5 g de Fe se transforman en Fe_3O_4?

(c) Si se producen 7,36 moles de H_2, ¿cuántos gramos de Fe_3O_4 se forman al mismo tiempo?

35. ¿Cuántos gramos de Ag_2CO_3 deben haberse descompuesto si se obtuvieron 75,1 g de Ag según la reacción:

$$Ag_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Ag(s) + CO_2(g) + O_2(g) \text{ (sin ajustar)?}$$

36. ¿Cuántos kilogramos de HNO_3 se consumen para obtener 125 kg de $Ca(H_2PO_4)_2$ según la reacción:

$$Ca_3(PO_4)_2 + HNO_3 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2 \text{ (sin ajustar)?}$$

37. El mineral de hierro es Fe_2O_3 impuro. Cuando se calienta Fe_2O_3 con un exceso de carbono (coque), se obtiene el metal hierro y el gas monóxido de carbono. De una muestra de mineral de 938 kg se obtuvieron 523 kg de hierro puro. ¿Cuál es el porcentaje en masa de Fe_2O_3 en el mineral de hierro? (*Sugerencia:* escriba una ecuación ajustada para la reacción.)

38. El óxido de plata se descompone a temperaturas superiores a 300 °C en plata metálica y gas oxígeno. Una muestra de 3,13 g de óxido de plata *impuro* proporciona 0,187 g de $O_2(g)$. Si se supone que $Ag_2O(s)$ es la única fuente de $O_2(g)$, ¿cuál el el porcentaje en masa de Ag_2O en la muestra? (*Sugerencia:* escriba una ecuación ajustada para la reacción que tiene lugar.)

39. Un trozo de hoja de aluminio que mide 10,25 cm × 5,50 cm × 0,601 mm y tiene una densidad de 2,70 g/cm³ se disuelve en

un exceso de HCl(aq). ¿Qué masa de $H_2(g)$ se obtiene? Utilice la Ecuación (4.2).

40. Se hace reaccionar un exceso de hoja de aluminio con 225 mL de una disolución acuosa de HCl que tiene una densidad de 1,088 g/mL y contiene 18,0 por ciento, en masa, de HCl. ¿Qué masa de $H_2(g)$ se obtiene? [*Sugerencia*: utilice la Ecuación (4.2).]

41. *Sin llevar a cabo cálculos detallados*, determine cuáles de las siguientes reacciones producen la mayor cantidad de $O_2(g)$ *por gramo de reactivo:*

(a) $2\,NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,N_2(g) + 4\,H_2O(l) + O_2$

(b) $2\,Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4\,Ag(s) + O_2(g)$

(c) $2\,HgO(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Hg(l) + O_2(g)$

(d) $2\,Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

42. *Sin llevar a cabo cálculos detallados*, determine cuál de los siguientes metales produce la mayor cantidad de H_2 *por gramo* de metal al reaccionar con HCl(aq): Na, Mg, Al o Zn. [*Sugerencia*: escriba ecuaciones análogas a la (4.2).]

Molaridad

43. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos?

(a) sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) si hay 150,0 g disueltos en 250 mL de disolución acuosa;

(b) urea, $CO(NH_2)_2$, si se disuelven 98,3 mg del sólido de pureza 97,9 por ciento en 5,00 mL de disolución acuosa;

(c) metanol, CH_3OH ($d = 0{,}792$ g/mL), si se disuelven 125,0 mL en agua suficiente para preparar 15,0 L de disolución.

44. ¿Cuáles son las molaridades de los siguientes solutos?

(a) ácido aspártico ($H_2C_4H_5NO_4$), si se disuelven 0,405 g en agua suficiente para preparar 100,0 mL de disolución;

(b) acetona, C_3H_6O ($d = 0{,}790$ g/mL), si se disuelven 35,0 mL en agua suficiente para preparar 425 mL de disolución;

(c) eter dietílico, $(C_2H_5)_2O$, si se disuelven 8,8 mg en agua suficiente para preparar 3,00 L de disolución.

45. Calcule la cantidad de las siguientes sustancias que debe disolverse en agua para obtener las siguientes disoluciones:

(a) glucosa ($C_6H_{12}O_6$), en gramos, para obtener 75,0 mL de disolución 0,350 M;

(b) metanol, CH_3OH ($d = 0{,}792$ g/mL), en mililitros, para obtener 2,25 L de disolución 0,485 M.

46. Calcule la cantidad de las siguientes sustancias que debe disolverse en agua para obtener las siguientes disoluciones:

(a) etanol, C_2H_5OH ($d = 0{,}789$ g/mL), en litros, para obtener 200,0 L de disolución 1,65 M;

(b) disolución de ácido clorhídrico concentrado (HCl, 36,0 por ciento en masa; $d = 1{,}18$ g/mL), en mililitros, para obtener 12,0 L de disolución 0,234 M.

47. ¿Qué disolución tiene la concentración más alta de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$): una disolución del 46 por ciento en masa con una densidad de 1,21 g/mL, o una disolución 1,50 M? Justifique su respuesta.

48. ¿Qué disolución tiene la molaridad más alta de etanol: un vino blanco con 11 por ciento en masa de C_2H_5OH ($d = 0{,}95$ g/mL), o la disolución del Ejemplo 4.8? Justifique su respuesta.

49. Una muestra de 10,00 mL de disolución 2,05 M de KNO_3 se diluye hasta 250,0 mL. ¿Cuál es la concentración de la disolución diluida?

50. Una muestra de 25,0 mL de HCl(aq) se diluye hasta 500,0 mL. Si la concentración de la disolución diluida resulta ser 0,085 M, ¿cuál era la concentración de la disolución original?

51. Describa cómo prepararía una disolución 0,0125 M de K_2CrO_4 a partir de una disolución de K_2CrO_4 0,250 M, indicando la combinación de pipetas y matraces aforados que utilizaría. Los tamaños habituales de los matraces aforados en un laboratorio de química general son: 100,0; 250,0; 500,0 y 1000,0 mL y los tamaños habituales de las pipetas son: 1,00; 5,00; 10,00; 25,00 y 50,00 mL.

52. Describa como prepararía 250,0 mL de disolución 0,175 M de KCl a partir de dos litros de disolución 0,496 M de KCl. Indique los detalles suficientes para que otro alumno pueda seguir sus instrucciones.

Reacciones químicas en disolución

53. Para la siguiente reacción:

$$2\,AgNO_3(aq) + Na_2S(aq) \longrightarrow Ag_2S(s) + 2\,NaNO_3(aq)$$

(a) ¿Cuántos gramos de $Na_2S(s)$ se necesitan para reaccionar completamente con 27,8 mL de una disolución 0,163 M de $AgNO_3$?

(b) ¿Cuántos gramos de $Ag_2S(s)$ se obtienen de la reacción descrita en la parte (a)?

54. Para la siguiente reacción:

$$Ca(OH)_2(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(a) ¿Cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para reaccionar completamente con 415 mL de una disolución 0,477 M de HCl?

(b) ¿Cuántos kilogramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para reaccionar con 324 L de una disolución que tiene 24,28 por ciento, en masa, de HCl y una densidad de 1,12 g/mL?

55. *Véase* el Ejemplo 4.7 y la Ecuación (4.2). Para las condiciones de este ejemplo, determine: **(a)** el número de moles de $AlCl_3$ y **(b)** la molaridad del $AlCl_3(aq)$, si el volumen de la disolución es, simplemente, los 23,8 mL calculados en el ejemplo.

56. *Véase* el Ejemplo de recapitulación. Si 138 g de Na_2CO_3 disueltos en 1,42 L de disolución acuosa se tratan con un exceso de NO(g) y $O_2(g)$, ¿cuál es la molaridad de la disolución de $NaNO_2(aq)$ resultante? (Suponga que la reacción es completa.)

57. ¿Cuántos mililitros de disolución 0,650 M de K_2CrO_4 se necesitan para que precipite como $Ag_2CrO_4(s)$ todo el ión plata que hay en 415 mL de disolución 0,186 M de $AgNO_3$?

$$2\,AgNO_3(aq) + K_2CrO_4(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2\,KNO_3(aq)$$

58. ¿Cuántos gramos de Ag_2CrO_4 precipitarán si se añade un exceso de $K_2CrO_4(aq)$ a 415 mL de la disolución 0,186 M de $AgNO_3$ del Ejercicio 57?

59. ¿Cuántos gramos de sodio deben reaccionar con 155 mL de H_2O para obtener una disolución 0,175 M de NaOH? (Suponga que el volumen final de la disolución es 155 mL.)

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

60. Un método de ajuste de la concentración de HCl(aq) consiste en permitir que la disolución reaccione con una pequeña cantidad de Mg.

$$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

¿Cuántos miligramos de Mg debemos añadir a 250,0 mL de HCl 1,023 M para que la concentración de la disolución de HCl sea exactamente 1,000 M?

61. Una muestra de 0,3126 g de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, requiere 26,21 mL de una disolución de NaOH(aq) para llevar a cabo la siguiente reacción de forma completa. ¿Cuál es la molaridad de NaOH(aq)?

$$H_2C_2O_4(s) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2C_2O_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

62. Se añadieron 25,00 mL de una disolución de HCl(aq) a una muestra de 0,1000 g de $CaCO_3$. Todo el $CaCO_3$ reaccionó, quedando un exceso de HCl(aq).

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Fué necesario añadir 43,82 mL de disolución 0,011185 M de $Ba(OH)_2(aq)$ al exceso de HCl(aq), para completar la reacción:

$$2\ HCl(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$$

¿Cuál era la molaridad de la disolución de HCl(aq) inicial?

Determinación del reactivo limitante

63. ¿Cuántos gramos de NO(g) pueden producirse en la reacción de 1,00 mol de $NH_3(g)$ y 1,00 mol de $O_2(g)$?

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$$

64. ¿Cuántos gramos de $H_2(g)$ se producen en la reacción de 1,84 g de Al con 75,0 mL de disolución 2,95 M de HCl? [*Sugerencia:* utilice la Ecuación (4.2).]

65. Una reacción secundaria en el proceso de fabricación del rayón a partir de pulpa de madera es

$$3\ CS_2 + 6\ NaOH \longrightarrow 2\ Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3\ H_2O$$

¿Cuántos gramos de Na_2CS_3 se producen en la reacción de 92,5 mL de CS_2 líquido ($d = 1,26$ g/mL) y 2,78 moles de NaOH?

66. El litopón es un pigmento brillante y blanco que se utiliza en pinturas de interior de base acuosa y consiste en una mezcla de $BaSO_4$ y ZnS. Se obtiene mediante la reacción:

$$BaS(aq) + ZnSO_4(aq) \longrightarrow \underbrace{ZnS(s) + BaSO_4(s)}_{\text{litopón}}$$

¿Cuántos gramos de litopón se producen cuando reaccionan 315 mL de disolución 0,275 M de $ZnSO_4$ y 285 mL de disolución 0,315 M de BaS?

67. El amoníaco puede obtenerse calentando juntos los sólidos NH_4Cl y $Ca(OH)_2$, formándose también $CaCl_2$ y H_2O. Si se calienta una mezcla formada por 33,0 g cada uno de los sólidos NH_4Cl y $Ca(OH)_2$, ¿cuántos gramos de NH_3 se formarán? ¿Qué reactivo queda en exceso y en qué cantidad? (*Sugerencia:* escriba una ecuación ajustada para la reacción)

68. El cloro puede obtenerse calentando juntos hipoclorito de calcio y ácido clorhídrico, formándose también cloruro de calcio y agua. Si se hacen reaccionar 50,0 g de $Ca(OCl)_2$ con 275 mL de disolución 6,00 M de HCl, ¿cuántos gramos de gas cloro se formarán? ¿Cuál de los dos reactivos: $Ca(OCl)_2$ o HCl, quedará en exceso y en qué cantidad? (*Sugerencia:* escriba una ecuación ajustada para la reacción)

Rendimientos teórico, real y porcentual

69. La reacción de 15,0 g de C_4H_9OH, 22,4 g de NaBr y 32,7 g de H_2SO_4 proporciona 17,1 g de C_4H_9Br, según la reacción:

$$C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow C_4H_9Br + NaHSO_4 + H_2O$$

¿Cuáles son **(a)** el rendimiento teórico, **(b)** el rendimiento real y **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

70. El azobenceno es un intermedio de reacción en la obtención de tintes que puede prepararse haciendo reaccionar nitrobenceno y trietilenglicol en presencia de Zn y KOH. La reacción entre 0,10 L de nitrobenceno ($d = 1,20$ g/mL) y 0,30 L de trietilenglicol ($d = 1,12$ g/mL) proporciona 55 g de azobenceno. ¿Cuáles son **(a)** el rendimiento teórico, **(b)** el rendimiento real y **(c)** el rendimiento porcentual de esta reacción?

$$\underbrace{2\ C_6H_5NO_2}_{\text{nitrobenceno}} + \underbrace{4\ C_6H_{14}O_4}_{\text{trietilenglicol}} \xrightarrow[KOH]{Zn} \underbrace{(C_6H_5N)_2}_{\text{azobenceno}} + 4\ C_6H_{12}O_4 + 4\ H_2O$$

71. ¿Cuántos gramos de ácido acético comercial (97 por ciento en masa de $C_2H_4O_2$) deben reaccionar con un exceso de PCl_3 para obtener 75 g de cloruro de acetilo (C_2H_3OCl), si la reacción tiene un rendimiento del 78,2 por ciento?

$$C_2H_4O_2 + PCl_3 \longrightarrow C_2H_3OCl + H_3PO_3 \text{ (sin ajustar)}$$

72. Suponga que cada una de las siguientes reacciones tiene un rendimiento del 92 por ciento.

(a) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$

(b) $CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$

Si se comienza con 112 g de CH_4 y un exceso de $Cl_2(g)$ en la reacción (1), ¿cuántos gramos de CH_2Cl_2 se forman en la reacción (2)?

73. Una reacción utilizada para *analizar* un compuesto debe tener un rendimiento de, prácticamente, 100 por cien, pero casi nunca se cuenta con este rendimiento para una reacción utilizada para *sintetizar* un compuesto. Explique esta diferencia.

74. Suponga que se lleva a cabo la reacción de precipitación de $Ag_2CrO_4(s)$ descrita en el Ejemplo 4.11. Si se obtienen 2,058 g de precipitado podemos concluir que el $Ag_2CrO_4(s)$ es casi puro, pero si se obtienen 2,112 g, podemos afirmar con bastante seguridad que el precipitado no es puro. Explique esta diferencia.

Reacciones consecutivas, reacciones simultáneas

75. ¿Cuántos gramos de HCl se consumen en la reacción de 425 g de una mezcla que contiene 35,2 por ciento de $MgCO_3$ y 64,8 por ciento de $Mg(OH)_2$ en masa?

$$Mg(OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2\,H_2O$$
$$MgCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2(g)$$

76. ¿Cuántos gramos de CO_2 se producen en la combustión completa de 406 g del gas de una bombona que contiene 72,7 por ciento de propano (C_3H_8) y 27,3 por ciento de butano (C_4H_{10}), en masa? (*Sugerencia:* escriba las ecuaciones ajustadas para la combustión de los dos gases.)

77. El diclorodifluormetano, que ha sido muy utilizado como refrigerante, puede prepararse según las siguientes reacciones:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl \text{ (sin ajustar)}$$
$$CCl_4 + HF \longrightarrow CCl_2F_2 + HCl \text{ (sin ajustar)}$$

¿Cuántos moles de Cl_2 deben consumirse en la primera reacción para obtener 2,25 kg de CCl_2F_2 en la segunda reacción? Suponga que todo el CCl_4 que se produce en la primera reacción se consume en la segunda.

78. El $CO_2(g)$ producido en la combustión de una muestra de etano se absorbe en $Ba(OH)_2(aq)$, obteniéndose 0,506 g de $BaCO_3(s)$. ¿Cuántos gramos de etano (C_2H_6) deben haberse quemado?

$$C_2H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \text{ (sin ajustar)}$$
$$CO_2(g) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + H_2O(l)$$

79. El siguiente proceso ha sido utilizado para obtener iodo a partir de salmueras procedentes de los pozos de petróleo de California.

ioduro de sodio + nitrato de plata ⟶ ioduro de plata + nitrato de sodio

ioduro de plata + hierro ⟶ ioduro de hierro(II) + plata

ioduro de hierro(II) + gas cloro ⟶ cloruro de hierro(III) + iodo sólido

¿Cuántos gramos de nitrato de plata se necesitan para la primera etapa por cada kilogramo de iodo producido en la tercera etapa?

80. El bromuro de sodio utilizado para producir el bromuro de plata que se usa en fotografía puede prepararse como sigue:

$$Fe + Br_2 \longrightarrow FeBr_2$$
$$FeBr_2 + Br_2 \longrightarrow Fe_3Br_8 \text{ (sin ajustar)}$$
$$Fe_3Br_8 + Na_2CO_3 \longrightarrow NaBr + CO_2 + Fe_3O_4 \text{ (sin ajustar)}$$

¿Cuántos kilogramos de hierro se consumen para producir $2{,}50 \times 10^3$ kg de NaBr?

Ejercicios avanzados y de recopilación

81. Escriba las ecuaciones químicas que representen la siguientes reacciones:

(a) Al calentar (calcinar) piedra caliza (carbonato de calcio), ésta se descompone en óxido de calcio y gas dióxido de carbono.

(b) El mineral sulfuro de zinc calentado en presencia de aire (tostación) se convierte en óxido de zinc y gas dióxido de azufre. (Observe que el oxígeno del aire también es un reactivo.)

(c) El gas propano reacciona con el agua en estado gaseoso obteniéndose una mezcla de los gases monóxido de carbono e hidrógeno (mezcla que se denomina *gas de síntesis*, y que se utiliza en la industria química para obtener otros muchos compuestos).

(d) El gas dióxido de azufre se pasa a través de una disolución acuosa que contiene sulfuro de sodio y carbonato de sodio. Los productos de la reacción son el gas dióxido de carbono y una disolución acuosa de tiosulfato de sodio.

82. Escriba las ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:

(a) El fosfato de (tri)calcio se calienta con dióxido de silicio y carbono produciéndose silicato de calcio ($CaSiO_3$), fósforo (P_4) y monóxido de carbono. El fósforo y el cloro reaccionan formándose tricloruro de fósforo y éste a su vez reacciona con agua formándose ácido fosforoso.

(b) El metal cobre reacciona con los gases oxígeno, dióxido de carbono y agua, formándose el carbonato de cobre básico, $Cu_2(OH)_2CO_3$, compuesto de color verde. Esta reacción es la causante de la pátina o recubrimiento verde que aparece frecuentemente en las estatuas de bronce expuestas a la intemperie.

(c) El fósforo blanco y el gas oxígeno reaccionan formándose decaóxido de tetrafósforo que, a su vez, reacciona con agua formándose una disolución acuosa de ácido fosfórico.

(d) El dihidrógeno fosfato de calcio reacciona con el hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato), obteniéndose fosfato de calcio, hidrógeno fosfato de (di)sodio, dióxido de carbono y agua. Esta es la reacción más importante que produce el bicarbonato en la preparación de pasteles, pan o galletas.

83. Se hace pasar $H_2(g)$ sobre $Fe_2O_3(s)$ a 400 °C, produciéndose vapor de agua y un residuo negro, que es un compuesto formado por 72,3 por ciento de Fe y 27,7 por ciento de O. Escriba una ecuación química ajustada para esta reacción.

84. Un sulfuro de hierro que contiene 36,5 por ciento en masa de S, se calienta en presencia de $O_2(g)$, obteniéndose dióxido de azufre y un óxido de hierro que contiene 27,6 por ciento de O en masa. Escriba la ecuación química ajustada para esta reacción.

(*Sugerencia:* las fórmulas del sulfuro y del óxido no son necesariamente las que se predicen con la Tabla 3.1.)

85. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de NaCl(aq) que contiene 1,52 ppm de Na? [Suponga que el NaCl es la única fuente de Na y que la densidad de la disolución es 1,00 g/mL. Se pueden considerar las partes por millón (ppm) como g de Na por millón de gramos de disolución.]

86. ¿Cuántos miligramos de $Ca(NO_3)_2$ debe haber en 50,0 L de una disolución que contiene 2,35 ppm de Ca? (*Sugerencia: veáse* también el Ejercicio 85.)

87. Una gota (0,05 mL) de disolución 12,0 M de HCl se extiende sobre una hoja delgada de aluminio. Suponga que todo el ácido reacciona y disuelve la hoja de un lado a otro. ¿Cuál será el area en cm^2 del agujero cilíndrico producido? (densidad del aluminio = 2,70 g/cm^3; espesor de la hoja = 0,10 mm.)

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

88. Una pequeña pieza de zinc se disuelve en 50,00 mL de disolución 1,035 M de HCl.

$$Zn(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Cuando termina la reacción se determina otra vez la concentración en HCl de la muestra de 50,00 mL, resultando ser 0,812 M. ¿Cuál debe haber sido la masa de la pieza de zinc disuelta?

89. ¿Cuántos mililitros de una disolución 0,715 M de NH_4NO_3 deben diluirse en agua para obtener 1,00 L de disolución con una concentración de 2,37 mg de N por mL?

90. Una muestra de agua del mar tiene una densidad de 1,03 g/mL y 2,8 por ciento en masa de NaCl. Una disolución saturada de NaCl en agua es 5,45 M. ¿Cuántos litros de agua deberían evaporarse de $1,00 \times 10^6$ L de agua del mar para que comience a cristalizar el NaCl? (Una disolución saturada contiene disuelta la máxima cantidad posible de soluto.)

91. Se añaden 99,8 mL de una disolución de KI del 12,0 por ciento en masa (d = 1,093 g/mL) a 96,7 mL de otra disolución de $Pb(NO_3)_2$ del 14,0 por ciento en masa (d = 1,134 g/mL). ¿Cuántos gramos de PbI_2 se formarán?

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2\,KI(aq) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,KNO_3(aq)$$

92. El $CaCO_3(s)$ reacciona con HCl(aq) para dar H_2O, $CaCl_2(aq)$ y $CO_2(g)$. Si se añaden 1,25 L de HCl(aq) del 25,7 por ciento en masa (d = 1,13 g/mL) a una muestra de 45,0 g de $CaCO_3(s)$, ¿cuál será la molaridad de HCl en la disolución cuando se haya completado la reacción? (Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.)

93. Una muestra de 2,05 g de una aleación de hierro y aluminio (ferroaluminio) se disuelve en un exceso de HCl(aq), produciéndose 0,105 g de $H_2(g)$. ¿Cuál es la composición centesimal en masa del ferroaluminio?

$$Fe(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$
$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

94. Una muestra de 0,155 g de una aleación Al-Mg se disuelve en un exceso de HCl(aq), produciéndose 0,0163 g de H_2. ¿Cuál es el porcentaje de Mg en la aleación?
[*Sugerencia:* escriba ecuaciones similares a la Ecuación (4.2).]

95. Un líquido orgánico puede ser alcohol metílico (CH_3OH), alcohol etílico (C_2H_5OH), o una mezcla de ambos. Una muestra de 0,220 g del líquido arde en un exceso de $O_2(g)$, obteniéndose 0,352 g de $CO_2(g)$. Diga si el líquido es uno de los alcoholes puros o una mezcla de ambos.

96. La fabricación de alcohol etílico, C_2H_5OH, proporciona como subproducto éter dietílico, $(C_2H_5)_2O$. La combustión completa de una muestra de 1,005 g del producto de este proceso proporcionó 1,963 g de CO_2. ¿Cuáles deben ser los porcentajes en masa de C_2H_5OH y $(C_2H_5)_2O$ en esta muestra?

97. En condiciones adecuadas, el sulfato de cobre, el cromato de potasio y el agua reaccionan formándose un producto que contiene los iones Cu^{2+}, CrO_4^{2-} y OH^-. El análisis del compuesto dio 48,7 por ciento de Cu^{2+}, 35,6 por ciento de CrO_4^{2-} y 15,7 por ciento de OH^-.

(a) Determine la fórmula empírica del compuesto.

(b) Escriba una posible ecuación para la reacción.

98. Escriba una ecuación química que represente la combustión completa del ácido malónico, compuesto que contiene 34,62 por ciento de C, 3,88 por ciento de H y 61,50 por ciento de O, en masa.

99. Reacciona una mezcla de 4,800 g de H_2 y 36,40 g de O_2:

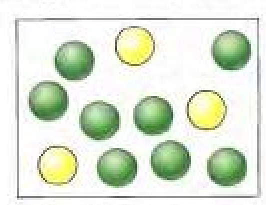
(a) Escriba la ecuación química ajustada de esta reacción.

(b) ¿Qué sustancias aparecen después de la reacción?

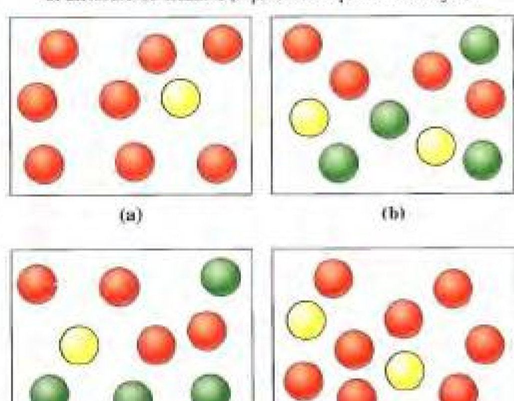
(c) Demuestre que la masa total de las sustancias presentes antes y después de la reacción es la misma.

100. El nitrato de plata es un compuesto químico muy caro. Una estudiante necesita para un experimento 100,0 mL de disolución 0,0750 M de $AgNO_3(aq)$ y dispone de 60 mL de $AgNO_3(aq)$ 0,0500 M. La estudiante decide (1) pipetear exactamente 50,0 mL de la disolución que tiene en un matraz aforado de 100,0 mL; (2) añadir la masa necesaria de $AgNO_3$ y (3) diluir la disolución resultante hasta exactamente 100,0 mL. ¿Qué masa de $AgNO_3$ debe utilizar?

101. Cuando se mezclan azufre (S_8) y cloro en una vasija de reacción el único producto es dicloruro de diazufre. A continuación se representa la mezcla de partida con esferas amarillas para las moléculas de S_8 y esferas verdes para las moléculas de cloro.



¿Cuál o cuáles de las siguientes representaciones corresponden a los contenidos de la vasija de reacción después de formarse el dicloruro de diazufre (representado por esferas rojas)?



102. *Véase* la Figura 1.5 y explique porqué el único producto que contiene nitrógeno es el gas nitrógeno si el dicromato de amonio es el único reactivo y el óxido de cromo(III) y el agua son dos de los productos. ¿Cuántos gramos de nitrógeno se producen por kilogramo de dicromato de amonio descompuesto?

103. Se desea obtener un volumen lo *mayor* posible de urea 1,25 M $[CO(NH_2)_2(aq)]$ a partir de las siguientes fuentes: 345 mL de disolución 1,29 M de $CO(NH_2)_2$, 485 mL de disolución 0,653 M de $CO(NH_2)_2$ y 835 mL de disolución 0,775 M de $CO(NH_2)_2$. ¿Cómo puede hacerse? ¿Cuál es el volumen máximo de disolución que puede obtenerse?

104. El mineral ilmenita, $FeTiO_3$, es una fuente importante del dióxido de titanio, que se utiliza como pigmento blanco. En la primera etapa para su conversión en dióxido de titanio, la ilmenita se trata con ácido sulfúrico y agua formándose $TiOSO_4$ y sulfato de hierro(II) heptahidratado. El dióxido de titanio se obtiene en dos etapas posteriores. ¿Cuántos kilogramos de sulfato de hierro(II) heptahidratado se producen por cada $1,00 \times 10^3$ kg de ilmenita procesados?

105. *Véase* el Ejercicio 104. El sulfato de hierro(II) heptahidratado formado al procesar el mineral ilmenita no puede abandonarse en el medioambiente. Su tratamiento posterior incluye la deshidratación por calentamiento produciéndose sulfato de hierro(II) anhidro. Si se continua el calentamiento, el sulfato de hierro(II) se descompone en el óxido de hierro(III) y los gases dióxido de azufre y oxígeno. El óxido de hierro(III) se utiliza en la producción de hierro y acero. ¿Cuántos kilogramos de óxido de hierro(III) se obtienen por cada $1,00 \times 10^3$ kg de sulfato de hierro(II) heptahidratado?

106. *Véanse* los Ejercicios 104 y 105. ¿Cuántos kilogramos de óxido de $H_2SO_4(l)$ se pueden obtener a partir del dióxido de azufre formado como subproducto al procesar $1,00 \times 10^3$ kg de ilmenita?

107. La melamina $[C_3N_3(NH_2)_3]$, utilizada en adhesivos y resinas, se obtiene por un proceso de dos etapas en el que la urea $[CO(NH_2)_2]$ es el único material de partida, el ácido isociánico [HNCO] es un producto intermedio y el amoníaco y el dióxido de carbono los subproductos.

(a) Escriba la ecuación ajustada para la reacción *neta*.

(b) ¿Qué masa de melamina se obtendrá a partir de 100,0 kg de urea si el rendimiento de la reacción neta es el 84 por ciento?

108. El acrilonitrilo se utiliza en la produción de fibras sintéticas, plásticos y objetos de goma. Se puede obtener a partir de propileno (propeno), amoníaco y oxígeno según la reacción ilustrada a continuación con modelos moleculares:



(a) Escriba la ecuación química ajustada para esta reacción.

(b) El rendimiento real de la reacción es 0,73 kg de acrilonitrilo por kilogramo de propileno. ¿Qué masa de amoníaco se necesita, como mínimo, para producir 907,0 kg (2000 libras) de acrilonitrilo?

Problemas de seminario

109. Suele ser difícil determinar la concentración de las especies en disolución, especialmente si se trata de especies biológicas que participan en reacciones complejas. Una manera de obtener estas concentraciones es mediante diluciones con moléculas marcadas. En vez de moléculas, sin embargo, nosotros utilizaremos peces.

Un pescador quiere saber el número de peces en un determinado estanque. El pescador pone una marca indeleble en 100 peces y los arroja al estanque. Después de esperar a que se distribuyan uniformemente en el estanque, el pescador empieza a pescar. Al cabo de cierto tiempo pesca 18 peces, de los que cinco están marcados. ¿Cuál es el número total de peces en la piscina?

110. El nitrato de plomo y el ioduro de potasio reaccionan en disolución acuosa formándose un precipitado amarillo de ioduro de plomo. En una serie de experimentos, se varían las masas de los dos reactivos, pero se mantiene en un valor constante de 5,000 g la masa *total* de ambos. El ioduro de plomo obtenido se filtra, se lava, se seca y se pesa. A continuación se muestran los datos para la serie de reacciones.

Experimento	Masa de nitrato de plomo, g	Masa de ioduro de plomo, g
1	0,500	0,692
2	1,000	1,388
3	1,500	2,093
4	3,000	2,778
5	4,000	1,391

(a) Represente los datos de la masa de ioduro de plomo frente a la masa de nitrato de plomo en un gráfico y dibuje la curva o curvas adecuadas conectando los puntos experimentales. ¿Cuál es la masa máxima de precipitado que se puede obtener?

(b) Explique porqué la masa máxima de precipitado se obtiene cuando los reactivos están en proporciones estequiométricas. ¿Cuáles son estas proporciones estequiométricas expresadas como: (1) razón de masas y (2) razón molar?

(c) Demuestre que las proporciones estequiométricas obtenidas en la parte (b) están relacionadas con la ecuación ajustada para esta reacción.

111. A veces en el mundo de los negocios se necesita ajustar los suministros (reactivos) y los productos. Por ejemplo, una empresa hace collares utilizando cuentas de tres colores: rojo, azul y verde. Cada collar tiene 70 cuentas, como se muestra en el dibujo. La empresa tiene en el almacén 8 cajas de cuentas rojas, 11 cajas de cuentas azules y 10 cajas de cuentas verdes. Cada caja tiene 10,0 kg de cuentas, y las masas promedio de las cuentas rojas, azules y verdes son 1,98; 3,05 y 1,82 g, respectivamente.
(a) Escriba una ecuación ajustada para hacer un collar a partir de las cuentas individuales.
(b) ¿Cuántos collares pueden hacerse con las cuentas que hay en el almacén?
(c) Explique las limitaciones y la precisión de su respuesta.



112. El bicarbonato de sodio se puede obtener a partir de la ceniza de sosa, nombre vulgar del carbonato de sodio. La ceniza de sosa se obtiene de dos maneras. Se puede fabricar tomando como materiales de partida dióxido de carbono, amoníaco, cloruro de sodio y agua. También se puede extraer como un mineral llamado *trona* (*véase* la foto a continuación). La ceniza de sosa, ya sea fabricada o mineral, se disuelve en agua y se hace burbujear dióxido de carbono a través de la disolución. El bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$ precipita esta disolución.



Trona
$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$



Bicarbonato
$NaHCO_3$

A un químico analítico se le dan dos muestras de bicarbonato de sodio, una procedente del proceso de fabricación y la otra obtenida a partir de la trona, y se le pide que establezca cuál es más pura. La impureza es carbonato de sodio. Decide tratar ambas muestras con ácido clorhídrico para transformar todo el carbonato de sodio y bicarbonato en cloruro de sodio, dióxido de carbono y agua. A continuación precipita cloruro de plata por reacción del cloruro de sodio con nitrato de plata.
Una muestra de 6,93 g de bicarbonato obtenido a partir de trona proporcionó 11,89 g de cloruro de plata. Una muestra de 6,78 g obtenida a partir de carbonato de sodio sintetizado proporcionó 11,77 g de cloruro de plata. ¿Qué muestra de bicarbonato es más pura, es decir, cuál tiene un porcentaje, en masa, mayor de $NaHCO_3$?



Ejercicios multimedia

113. *Véase* la película **Reacciones con oxígeno** (*e-Capítulo 4.1*). **(a)** Describa la evidencia física de una reacción química para cada caso. **(b)** ¿Por qué se incorpora una cantidad proporcionalmente distinta de oxígeno en los productos de las reacciones presentadas en esta película?

114. En la película **Reducción de CuO** se ilustra la reacción entre el carbono y el óxido de cobre (*e-Capítulo 4.2*).
(a) ¿Cuántos gramos de cobre habría al final del experimento si la reacción se llevase a cabo con 124.3 g de CuO?
(b) Indique dos motivos por los que la masa de sólido obtenida del tubo de ensayo puede ser mayor que la cantidad calculada.

115. En la animación **Preparación de una disolución a partir de un sólido** (*e-Capítulo 4.3*) se examinan los pasos necesarios para preparar una disolución acuosa de concentración conocida. Discuta el efecto que tendría en la concentración real de la disolución:
(a) despreciar la masa del papel utilizado para pesar;
(b) añadir agua por encima del enrase que indica un volumen de 250 mL;
(c) proponga una fuente de error adicional relacionada con la composición del compuesto de partida que conduzca a una concentración inferior a 1 M.

116. Después de ver la animación **Reactivo limitante** (*e-Capítulo 4.4*): **(a)** determine la masa de H_2 producida en los tres experimentos; **(b)** cuando haya un reactivo limitante, calcule la masa de la especie en exceso que queda al completarse el experimento.

5 Introducción a las reacciones en disolución acuosa

Contenido



Cuando se mezclan las disoluciones acuosas incoloras de nitrato de plomo y yoduro de potasio se forma una nube amarilla de yoduro de plomo sólido. Las reacciones de precipitación son uno de los tres tipos de reacciones que se estudian en este capítulo.

La precipitación o formación de un sólido cuando se mezclan disoluciones, es probablemente la evidencia de una reacción química que más fácilmente observan los estudiantes de química general. Una aplicación práctica de la precipitación es la determinación de la presencia de ciertos iones en la disolución. Si, por ejemplo, no sabemos si una botella tiene agua destilada o una disolución de cloruro de bario, podemos salir de dudas fácilmente añadiendo unas gotas de disolución de nitrato de plata a una pequeña muestra del líquido. Si se forma un sólido blanco (AgCl), la muestra es una disolución de cloruro de bario, si no sucede nada, se trata de agua. Las reacciones de precipitación son el primer tipo de reacciones que se estudia en este capítulo. Aunque el $Mg(OH)_2(s)$ no es soluble en agua, sí es soluble en ácido clorhídrico, HCl(aq), como resultado de una reacción ácido-base. Esta es la reacción mediante la cual la leche de magnesia neutraliza el exceso de ácido del estómago. El

hidróxido de magnesio es una base. En este capítulo estudiaremos los ácidos, las bases y las reacciones ácido-base. El tercer tipo de reacciones que se presentan en este capítulo son las reacciones de oxidación-reducción, que pueden encontrarse en todos los aspectos de la vida, desde las reacciones en los organismos vivos, hasta los procesos de fabricación de compuestos químicos, o hasta en temas prácticos tales como el blanqueado de las fibras, la purificación de aguas y la destrucción de los productos tóxicos.

5.1 Naturaleza de las disoluciones acuosas

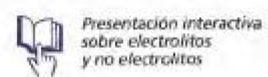
Las reacciones en disolución acuosa son importantes porque: (1) el agua es barata y es capaz de disolver un gran número de sustancias; (2) muchas sustancias en disolución acuosa están disociadas en iones, que pueden participar en reacciones químicas; y (3) las disoluciones acuosas están en todas partes, desde el mar hasta en los seres vivos.

Intentemos formarnos una imagen mental de una disolución a nivel molecular. La mayor parte de las moléculas en disolución son moléculas de disolvente y se encuentran bastante próximas entre sí. El agua es el disolvente en las disoluciones acuosas y nuestra imagen mental del agua puede ser similar a la mostrada en la Figura 5.1a. Las partículas de soluto, moléculas o iones, están presentes en número muy inferior y se distribuyen al azar entre las moléculas de soluto. Nuestra imagen mental de una disolución acuosa de oxígeno puede ser similar a la mostrada en la Figura 5.1b.

Hemos visto que los iones son átomos individuales o agrupaciones de átomos que adquieren una carga eléctrica neta por pérdida o ganancia de electrones. Así, el Mg^{2+} es un



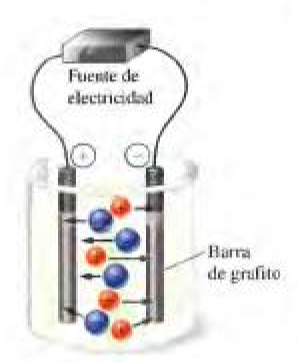
▲ **FIGURA 5.1 Visión molecular del agua y de una disolución acuosa**
(a) En el agua líquida las moléculas de agua están muy próximas entre sí. **(b)** Las moléculas de oxígeno disueltas en agua están alejadas entre sí, separadas por las moléculas de agua.



ión cargado positivamente (un catión) que se forma cuando un átomo de Mg pierde dos electrones. El Cl^- es un ión cargado negativamente (un anión) que se forma cuando un átomo de Cl gana un electrón. Cuando el grupo formado por tres átomos de O unidos covalentemente a un átomo de N adquiere un electrón adicional, se transforma en el anión poliatómico nitrato, NO_3^-.

Al contrario que en los conductores metálicos donde los electrones son los responsables del transporte de carga eléctrica, en las disoluciones acuosas conductoras de electricidad, los iones son los responsables de este transporte. El agua pura tiene tan pocos iones que no conduce la corriente eléctrica. Sin embargo, algunos solutos en agua se disocian en iones haciendo que la disolución acuosa sea un conductor eléctrico, estos solutos se denominan *electrolitos*. La forma en que estos iones conducen la corriente eléctrica se indica en la Figura 5.2. Podemos detectar la presencia de iones en una disolución acuosa midiendo la capacidad de la disolución para conducir la corriente eléctrica mediante el aparato mostrado en la Figura 5.3. Dependiendo de qué observemos, clasificamos al soluto como un no electrolito, un electrolito fuerte o un electrolito débil. Hay tres posibilidades:

- *La bombilla no se enciende.* Conclusión: no hay iones presentes (o su concentración es muy baja). Una sustancia que no está ionizada y no conduce la corriente eléctrica se denomina **no electrolito** (Figura 5.3a).
- *La bombilla se enciende y da una luz muy intensa.* Conclusión: la concentración de los iones en la disolución es alta. Una sustancia que está completamente ionizada en disolución acuosa y cuya disolución es un buen conductor eléctrico se denomina **electrolito fuerte** (Figura 5.3b).
- *La bombilla se enciende sólo débilmente.* Conclusión: la concentración de los iones en la disolución es *baja*. Una sustancia que está *parcialmente* ionizada en disolución acuosa, y cuya disolución es un conductor eléctrico pero no muy bueno se denomina **electrolito débil** (Figura 5.3c).



▲ FIGURA 5.2
Conductividad eléctrica de las disoluciones acuosas
En la disolución se sumergen dos barras de grafito denominadas electrodos. Una fuente externa de electricidad hace pasar electrones desde una barra de grafito hasta la otra. Como consecuencia, en un electrodo se crea una carga positiva y en el otro una carga negativa. En la disolución los iones positivos (cationes) son atraídos hacia el electrodo negativo o cátodo y los iones negativos (aniones) son atraídos hacia el electrodo positivo o ánodo. La carga eléctrica, por tanto, es transportada a través de la disolución gracias a la migración de los iones. En el Capítulo 21 se estudian otros aspectos importantes de la conductividad eléctrica, incluyendo lo que sucede en la interfase entre los electrodos y la disolución.

Las siguientes generalizaciones nos ayudarán a decidir si un determinado soluto en disolución acuosa tiene más probabilidad de ser un no electrolito, un *electrolito fuerte* o un electrolito débil.

- Generalmente, todos los compuestos iónicos solubles y sólo unos pocos compuestos moleculares son *electrolitos fuertes*.
- La mayoría de los compuestos moleculares son, o *no electrolitos* o *electrolitos débiles*.

Consideremos ahora cuál es la mejor manera de representar estos tres tipos de sustancias en las ecuaciones químicas. Para el compuesto iónico soluble en agua $MgCl_2$, podemos escribir

$$MgCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

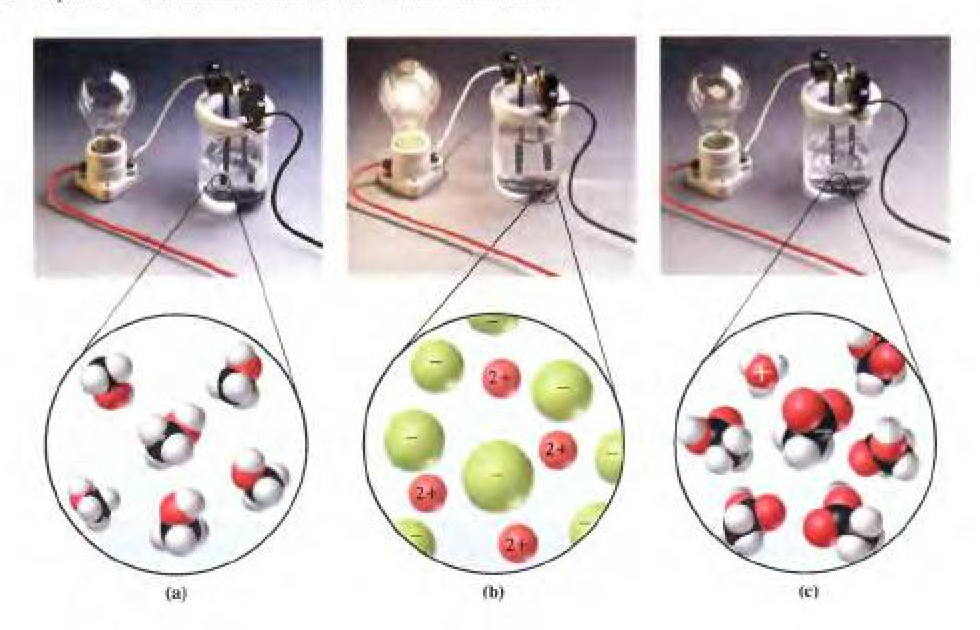
Mediante esta ecuación queremos indicar que en presencia de agua, es decir, en una disolución acuosa, las unidades fórmula de $MgCl_2$ están disociadas en iones separados. La mejor representación del $MgCl_2(aq)$ es $Mg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$.*

Para un compuesto molecular que sea un electrolito fuerte, podemos escribir, de forma análoga

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

que significa que la mejor representación del ácido clorhídrico, HCl(aq) es $H^+(aq) + Cl^-(aq)$.

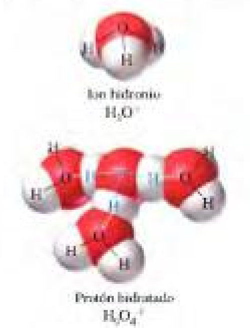
* Decir que un electrolito fuerte en disolución acuosa está completamente disociado en sus iones individuales es una buena aproximación, pero constituye una simplificación. Algunos de los cationes y aniones pueden estar asociados en unidades llamadas *pares iónicos*. Sin embargo, para bajas concentraciones de las disoluciones como las que vamos a utilizar, suponer la disociación completa no introducirá errores importantes en nuestros resultados.



▲ **FIGURA 5.3 Tres tipos de electrolitos**
En (a) no hay iones a qué referirse, sólo moléculas. El metanol, CH_3OH, es un no electrolito en disolución acuosa. En (b) el soluto está presente casi exclusivamente en forma de iones individuales. El $MgCl_2$ es un *electrolito fuerte* en disolución acuosa. En (c) aunque la mayor parte del soluto está en forma de moléculas, una pequeña fracción de las moléculas se ioniza. El CH_3COOH es un electrolito débil en disolución acuosa. Las moléculas de CH_3COOH que se ionizan dan iones acetato CH_3COO^- y H^+, los iones H^+ se unen a su vez a las moléculas de agua formándose iones hidronio, H_3O^+.

RECUERDE ▶
que las moléculas de disolvente están dispuestas según un empaquetamiento denso. En diagramas como los de la Figura 5.3, frecuentemente representaremos el disolvente como un fondo uniformemente coloreado y sólo mostraremos las partículas del soluto.

El catión del hidrógeno H^+ es una especie interesante e importante que ha sido objeto de muchas investigaciones. El ion H^+, un simple protón, no existe en las disoluciones acuosas. Su forma real es como ion hidronio, H_3O^+, en el que un ion H^+ se une a una molécula de H_2O. El ion hidronio, a su vez, interacciona con las moléculas de agua que le rodean formando especies adicionales como $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ (mostradas al margen) y muchas otras. Estas interacciones se denominan *hidratación* y representaremos de forma abreviada al protón hidratado como $H^+(aq)$. Cuando se desee poner de relieve la interacción del protón con una sola molécula de agua, escribiremos $H_3O^+(aq)$. En el Capítulo 13 estudiaremos estas interacciones y en el Capítulo 17 las utilizaremos extensamente.



▲ **El protón hidratado**
El ion hidronio, H_3O^+, interacciona con otras moléculas de agua mediante atracciones electrostáticas.

Como mejor se describe la situación de un *electrolito débil* es mediante una reacción que no transcurre completamente. De todas las moléculas que están en la disolución, solamente una fracción de ellas está ionizada. La ecuación se escribe con una doble flecha como

$$HC_2H_3O_2(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

para indicar que el proceso es *reversible*. Mientras que algunas moléculas de $HC_2H_3O_2$ (ácido acético) se ionizan, otros iones H^+ y $C_2H_3O_2^-$ de la disolución se recombinan para formar moléculas de $HC_2H_3O_2$ otra vez. Sin embargo, en una determinada disolución de ácido acético, las proporciones relativas de ácido ionizado y no ionizado (molecular), se mantienen constantes. La especie predominante es la molécula $HC_2H_3O_2$ y la mejor representación de la disolución es $HC_2H_3O_2(aq)$ y *no* $H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$. Piense en

RECUERDE ▶ que hay fórmulas diferentes para el ácido acético. La fórmula molecular, $C_2H_4O_2$ no hace distinción entre los tipos de átomos de hidrógeno, $HC_2H_3O_2$ indica un sólo átomo H ionizable y CH_3COOH y CH_3CO_2H muestran que el átomo H ionizable forma parte del grupo carboxilo.

esto de la siguiente manera: si pudiésemos ponerle una marca a un determinado grupo de átomos $C_2H_3O_2$ y vigilarlo a lo largo del tiempo, algunas veces lo veríamos como ión $C_2H_3O_2^-$, pero la mayor parte del tiempo sería una molécula $HC_2H_3O_2$.

Para un *no electrolito* escribimos su fórmula molecular en las ecuaciones químicas. Así, para una disolución de metanol en agua escribiríamos $CH_3OH(aq)$.

Con esta nueva información acerca de la naturaleza de las disoluciones acuosas podemos introducir una notación muy práctica para las concentraciones de las disoluciones. En una disolución de $MgCl_2$ 0,0050 M, podemos suponer que todo el $MgCl_2$ está completamente disociado en sus iones. Como hay dos iones Cl^- por cada ion Mg^{2+}, podemos decir que la disolución es 0,0050 M en Mg^{2+} y 0,0100 M en Cl^-. Mejor todavía, introduzcamos un símbolo especial para la concentración de las especies en disolución, los corchetes [ ]. La notación $[Mg^{2+}] = 0{,}0050$ M significa que la concentración de la especie dentro de los corchetes, es decir Mg^{2+}, es 0,0050 mol/L. Así,

en $MgCl_2$ 0,0050 M: $[Mg^{2+}] = 0{,}0050$ M $\quad [Cl^-] = 0{,}0100$ M $\quad [MgCl_2] = 0$ M



Película sobre electrolitos fuertes y débiles

Aunque generalmente no escribimos expresiones como $[MgCl_2] = 0$, lo hacemos aquí para resaltar que en la disolución no hay prácticamente $MgCl_2$ sin disociar.

El Ejemplo 5.1 muestra cómo calcular las concentraciones de los iones en una disolución de un electrolito fuerte.

EJEMPLO 5.1

Cálculo de las concentraciones iónicas en una disolución de un electrolito fuerte. ¿Cuáles son las concentraciones de los iones aluminio y sulfato en $Al_2(SO_4)_3(aq)$ 0,0165 M?

Solución

Primero identificamos al soluto como un electrolito fuerte y escribimos una ecuación para representar su disociación. El soluto es un compuesto iónico formado por los iones Al^{3+} y SO_4^{2-}.

$$Al_2(SO_4)_3(s) \xrightarrow{H_2O} 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,SO_4^{2-}(aq)$$



Presentación interactiva sobre el equilibrio de un ácido débil

Ahora, utilizando los factores estequiométricos de esta ecuación, diseñamos una secuencia de conversión que relacione $[Al^{3+}]$ y $[SO_4^{2-}]$ con la molaridad del $Al_2(SO_4)_3$. Los factores estequiométricos centrales de las siguientes ecuaciones se deducen de la estequiometría de 1 mol de $Al_2(SO_4)_3$ que está formado por 2 moles de Al^{3+} y 3 moles de SO_4^{2-}.

$$[Al^{3+}] = \frac{0{,}0165 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3}{1 \text{ L}} \times \frac{2 \text{ mol } Al^{3+}}{1 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3} = \frac{0{,}0330 \text{ mol } Al^{3+}}{1 \text{ L}}$$

$$= 0{,}0330 \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0{,}0165 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3}{1 \text{ L}} \times \frac{3 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ mol } Al_2(SO_4)_3} = \frac{0{,}0495 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ L}}$$

$$= 0{,}0495 \text{ M}$$

Ejemplo práctico A: Los iones más abundantes en el agua del mar son Na^+, Mg^{2+}, y Cl^-. El agua del mar tiene aproximadamente unas concentraciones 0,438 M de NaCl y 0,0512 M de $MgCl_2$. ¿Cuál es la molaridad de Cl^-, es decir, el valor total de $[Cl^-]$ en el agua del mar?

Ejemplo práctico B: En una planta de tratamiento de agua se añade ion fluoruro al agua hasta una concentración de 1,5 mg F^-/L.

(a) ¿Cuál es la molaridad del ion fluoruro en esta agua?
(b) Si el ion fluoruro del agua procede de fluoruro de calcio, qué masa de fluoruro de calcio hay en $1{,}00 \times 10^6$ litros de este agua?



▲ Una prueba cualitativa para detectar el ion Cl^- en el agua potable consiste en añadir unas gotas de una disolución de $AgNO_3(aq)$. La formación de un precipitado de AgCl(s) confirma la presencia del Cl^-.

5.2 Reacciones de precipitación

Algunas sales metálicas como el NaCl son muy solubles en agua. Otras como el AgCl son muy poco solubles. De hecho, se disuelve tan poco AgCl en agua que generalmente consideramos este compuesto *insoluble*. Las reacciones de precipitación tienen lugar cuando se combinan determinados aniones y cationes obteniéndose como producto un sólido iónico insoluble que se llama **precipitado**. Las reacciones de precipitación se utilizan en el laboratorio para identificar los iones presentes en una disolución, aspecto del análisis químico que veremos en un capítulo posterior. En la industria, las reacciones de precipitación se utilizan para obtener numerosos compuestos químicos. Por ejemplo, cuando se extrae magnesio del agua del mar, la primera etapa consiste en la precipitación de Mg^{2+}, como $Mg(OH)_2(s)$. Nuestro objetivo en esta sección es representar las reacciones de precipitación mediante ecuaciones químicas y aplicar algunas reglas sencillas para predecir estas reacciones.

Ecuaciones iónicas netas

La reacción entre el nitrato de plata y el ioduro de sodio en disolucióon acuosa produce nitrato de sodio en disolución y un precipitado amarillo de ioduro de plata. (Figura 5.4). Aplicando los principios de la escritura de ecuaciones del Capítulo 4, podemos escribir

$$AgNO_3(aq) + NaI(aq) \longrightarrow AgI(s) + NaNO_3(aq) \qquad (5.1)$$

Se puede, sin embargo, observar una contradicción entre la Ecuación (5.1) y algo que hemos visto antes en este capítulo. En sus disoluciones acuosas, los compuestos iónicos solubles $AgNO_3$, NaI y $NaNO_3$, todos ellos electrolitos fuertes, deberían representarse por sus iones separados.

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq) \qquad (5.2)$$

RECUERDE ▶ que aunque los sólidos insolubles estén formados por iones, no se indican las cargas iónicas en la fórmula completa. Es decir, se escribe AgI(s), no $Ag^+I^-(s)$.

Podríamos decir que la Ecuación (5.1) es la forma de la ecuación con las "fórmulas completas", mientras que la Ecuación (5.2) es la forma con las "fórmulas iónicas". Observe también que en la Ecuación (5.2) el $Na^+(aq)$ y el $NO_3^-(aq)$ aparecen en los dos lados de la ecuación. Estos iones no son reactivos; se encuentran presentes en la reacción sin modificarse y podríamos llamarlos *iones espectadores*. Si eliminamos los iones espectadores, lo que queda es la ecuación iónica neta, Ecuación (5.3).

$$Ag^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s) \qquad (5.3)$$

Una **ecuación iónica neta** es una ecuación que incluye solamente los participantes en la reacción, estando cada participante indicado mediante el símbolo o fórmula que mejor lo representa. Se escriben símbolos para los iones individuales [tales como $Ag^+(aq)$], y fórmulas completas para los sólidos insolubles [tales como AgI(s)]. Como en las ecuaciones iónicas netas intervienen especies con carga eléctrica, los iones, una ecuación iónica neta debe tener ajustados *tanto* los números de átomos de cada tipo, *como* las cargas eléctricas. Debe aparecer la misma carga eléctrica neta en los dos lados de la ecuación. A lo largo de este capítulo, representaremos la mayoría de las reacciones químicas mediante ecuaciones iónicas netas.

Predicción de las reacciones de precipitación

Supongamos que nos preguntan si hay precipitación cuando se mezclan las siguientes disoluciones acuosas.

$$AgNO_3(aq) + KBr(aq) \longrightarrow ? \qquad (5.4)$$



▲ **FIGURA 5.4**
Un precipitado de yoduro de plata
Cuando se añade una disolución acuosa de $AgNO_3$ a otra de NaI, precipita AgI(s), un sólido insoluble de color amarillo.

Una buena manera de empezar es reescribir en forma iónica la expresión (5.4).

$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + K^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow ? \qquad (5.5)$$

Solamente hay *dos* posibilidades: o bien alguna combinación de catión y anión conduce a un sólido insoluble o precipitado, o bien no es posible semejante combinación y no hay ninguna reacción.

Para *predecir* lo que sucede sin ir al laboratorio a realizar experimentos, necesitamos información acerca de los tipos de compuestos iónicos que son solubles en agua y los que son insolubles. Los compuestos insolubles se forman cuando se mezclan los iones adecuados en disolución. La forma más resumida de dar esta información es mediante un conjunto de *reglas de solubilidad*. A continuación se dan algunas de las reglas más sencillas.


▶ Reglas de solubilidad.


Actividad de compuestos iónicos

Compuestos **solubles**

- Todos los de los metales alcalinos (Grupo 1) y el ion amonio (NH_4^+).
- Los nitratos, los percloratos y los acetatos.

Compuestos en su mayoría **solubles**

- Los cloruros, los bromuros y los ioduros, excepto los de Pb^{2+}, Ag^+ y Hg_2^{2+} que son *insolubles*.
- Los sulfatos, *excepto* los de Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} y Hg_2^{2+} que son *insolubles* ($CaSO_4$ es un poco soluble).

▶ En principio todos los compuestos iónicos se disuelven algo en agua, aunque sea muy ligeramente. En la práctica, consideraremos que un compuesto es insoluble si la máxima cantidad que podemos disolver es menos de aproximadamente 0,01 moles por litro.

Compuestos en su mayoría **insolubles**

- Los hidróxidos y los sulfuros.
  (Los de los metales del Grupo 1 y NH_4^+ *son solubles*. Los sulfuros de los metales del Grupo 2 son solubles. Los hidróxidos de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} son ligeramente solubles.)
- Los carbonatos y los fosfatos.
  (Los de los metales del Grupo 1 y NH_4^+ son solubles.)

De acuerdo con estas reglas, el AgBr(s) es insoluble en agua y debería de precipitar, mientras que el KNO_3(s) es soluble. La expresión (5.5) escrita como ecuación iónica es

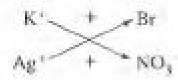
$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + K^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow AgBr(s) + K^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Para la ecuación iónica neta tenemos

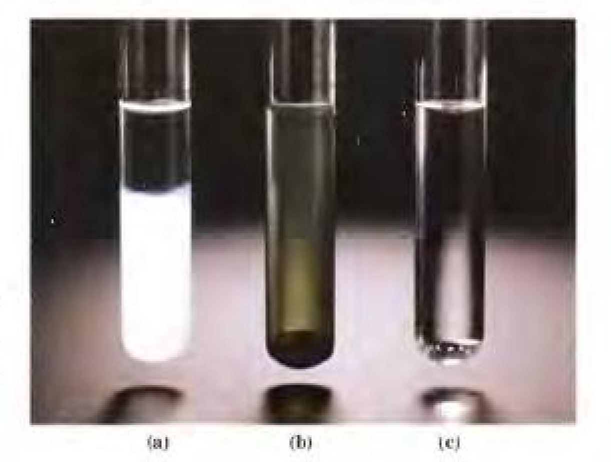
$$Ag^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow AgBr(s) \qquad (5.6)$$

Las tres predicciones relativas a reacciones de precipitación que se hacen en el Ejemplo 5.2 se verifican en la Figura 5.5.

RECUERDE ▶ que cuando dos compuestos iónicos forman un precipitado sólido hay un intercambio de iones. Cuando se forma AgBr a partir de KBr y $AgNO_3$, tiene lugar el siguiente intercambio




Película de las reacciones de precipitación



▶ **FIGURA 5.5**
Comprobación de las predicciones del Ejemplo 5.2
(a) Cuando se añade NaOH(aq) a $MgCl_2$(aq), se forma un precipitado blanco de $Mg(OH)_2$(s). **(b)** Cuando se añade la disolución incolora de BaS(aq) a una disolución azul de $CuSO_4$(aq), se forma un precipitado oscuro. El precipitado es una mezcla de un sólido blanco, $BaSO_4$(s), y otro negro, CuS(s). (Un pequeño exceso de $CuSO_4$ permanece en disolución). **(c)** Cuando se mezclan las disoluciones incoloras $(NH_4)_2SO_4$ y $ZnCl_2$(aq) no hay reacción.

ELEMPLO 5.2

Utilización de las reglas de solubilidad para predecir reacciones de precipitación. Diga si tendrá lugar una reacción en cada uno de los siguientes casos. En caso afirmativo, escriba la ecuación iónica neta de la reacción.

(a) $NaOH(aq) + MgCl_2(aq) \longrightarrow ?$
(b) $BaS(aq) + CuSO_4(aq) \longrightarrow ?$
(c) $(NH_4)_2SO_4(aq) + ZnCl_2(aq) \longrightarrow ?$

Solución

(a) Como todos los compuestos habituales de Na son solubles en agua, el Na^+ permanece en la disolución. La combinación de Mg^{2+} y OH^- da $Mg(OH)_2$, que es *insoluble*. Con esta información podemos escribir

$$2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

y después de eliminar los iones espectadores tenemos

$$2\,OH^-(aq) + Mg^{2+}(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

(b) A partir de las reglas de solubilidad concluimos que las combinaciones insolubles que se forman cuando Ba^{2+}, S^{2-}, Cu^{2+} y $SO_4^{\,2-}$ están juntos en la misma disolución son $BaSO_4(s)$ y $CuS(s)$. La ecuacion iónica neta es

$$Ba^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) + Cu^{2+}(aq) + SO_4^{\,2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + CuS(s)$$

(c) Una revisión más cuidadosa de las reglas de solubilidad indica que, en este caso, todas las posibles combinaciones de iones conducen a compuestos solubles en agua.

$$2\,NH_4^{\,+}(aq) + SO_4^{\,2-}(aq) + Zn^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

Ejemplo práctico A: Indique si se forma un precipitado completando cada una de las siguientes reacciones en forma de ecuación iónica neta. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) $AlCl_3(aq) + KOH(aq) \longrightarrow ?$
(b) $K_2SO_4(aq) + FeBr_3(aq) \longrightarrow ?$
(c) $CaI_2(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \longrightarrow ?$

Ejemplo práctico B: Indique mediante una ecuación iónica neta si se forma un precipitado cuando se mezclan los siguientes compuestos en disolución acuosa. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) fosfato de sodio + cloruro de aluminio ⟶ ?
(b) sulfato de aluminio + cloruro de bario ⟶ ?
(c) carbonato de amonio + nitrato de plomo ⟶ ?

▶ Cuando adquiera experiencia, será capaz de escribir directamente una ecuación iónica neta, sin escribir una ecuación iónica incluyendo los iones espectadores.

RECUERDE ▶ que una disolución formada a partir de $ZnSO_4(aq)$ y $NH_4Cl(aq)$ no se diferencia de la combinación de $ZnCl_2(aq)$ y $(NH_4)_2SO_4(aq)$.

5.3 Reacciones ácido-base

Las ideas sobre los ácidos y las bases, también llamadas álcalis, empezaron en la antiguedad. La palabra *ácido* viene de la palabra latina *acidus*. *Alcali* (base) viene de la palabra árabe *al-qali*, y se refiere a las cenizas de ciertas plantas de las que podían extraerse sustancias alcalinas. El concepto ácido-base es uno de los temas principales en la historia de la química. La visión que se describe en esta sección, propuesta por Svante Arrhenius en 1884, todavía se utiliza hoy en muchas aplicaciones. Más adelante veremos teorías más modernas.

Ácidos

Desde un punto de vista práctico, podemos identificar los ácidos por su sabor, su capacidad de reaccionar con muchos metales y carbonatos y su efecto sobre los colores de las sustancias llamadas *indicadores ácido-base* (Figura 5.6). Desde el punto de vista de un



▲ FIGURA 5.6 **Un ácido, una base y un indicador ácido-base**
La naturaleza ácida del jugo de limón se pone de manifiesto por el color rojo del indicador ácido-base *rojo de metilo*. La naturaleza básica del jabón se pone de manifiesto por el cambio de color del indicador de rojo a amarillo.

químico, sin embargo, se define un **ácido** como una sustancia capaz de ceder iones hidrógeno (H^+) en disolución acuosa.

Cuando el cloruro de hidrógeno se disuelve en agua, se ioniza completamente en H^+ y Cl^- (el HCl es un electrolito fuerte)

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

RECUERDE ► que el ion $H^+(aq)$ realmente representa un protón hidratado, es decir, H_3O^+, formado por la transferencia de un protón desde el HCl a una molécula de H_2O y las diversas moléculas de H_2O adicionales asociadas con el ion H_3O^+.

Una disolución acuosa de ácido nítrico, que también es un electrolito fuerte puede representarse como

$$H^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Los ácidos fuertes son compuestos moleculares que están casi por completo ionizados en disolución acuosa, como por ejemplo HCl y HNO_3. En disolución diluida se puede considerar que están completamente ionizados. Hay realmente tan pocos ácidos fuertes de uso habitual, que su lista es muy corta (*veáse* la Tabla 5.1).

Como se describió en la Sección 5.1, la ionización del ácido acético no es completa, si no que hay un proceso reversible. El ácido acético es un electrólito débil.

$$\underset{\text{ácido acético}}{HC_2H_3O_2(aq)} \rightleftharpoons H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$$

Se llaman **ácidos débiles** a los que no están completamente ionizados en disolución acuosa. La mayoría de los ácidos son ácidos débiles como el acético.

Para calcular las concentraciones iónicas de un ácido fuerte, podemos utilizar el mismo método que el empleado en el Ejemplo 5.1 para otros electrolitos fuertes. Como la ionización de un ácido débil no es completa, es más difícil calcular las concentraciones iónicas en una disolución de un ácido débil. Por ahora no haremos este tipo de cálculos.

TABLA 5.1 Ácidos y bases fuertes comunes

Ácidos	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$HClO_4$	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4[a]	$Ca(OH)_2$
	$Sr(OH)_2$
	$Ba(OH)_2$

[a] El ácido H_2SO_4 se ioniza en dos etapas diferentes. Solamente es un ácido fuerte en su primera etapa de disociación (*véase* la Sección 17.6).

Bases

Desde un punto de vista práctico, podemos identificar las bases por su sabor amargo, su tacto resbaladizo y su efecto sobre los colores de los indicadores ácido-base (*Veáse* Figura 5.6). Según la definición de Arrhenius, una **base** es una sustancia capaz de producir iones hidróxilo (OH^-) en disolución acuosa. Piense en un hidróxido iónico soluble como NaOH. En estado sólido este compuesto está formado por iones Na^+ y OH^-. Cuando el sólido se disuelve en agua, los iones se disocian completamente.

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

Una base que se disocia completamente (o casi completamente) en disolución acuosa es una **base fuerte.** Al igual que sucede con los ácidos fuertes, el número de bases fuertes de uso habitual es muy reducido (*veáse* la Tabla 5.1). Fundamentalmente se trata de los hidróxidos de los metales del Grupo 1 y algunos de los del Grupo 2.

Algunas sustancias producen iones OH^- porque *reaccionan* con el agua cuando se disuelven en ella. Estas sustancias, como el amoniaco por ejemplo, son también bases.

RECUERDE ▶ que $NH_4^+(aq)$ se forma por transferencia de un protón del H_2O a una molécula de NH_3 y que el NH_4^+ formado interacciona con el agua de modo muy similar al ion hidronio.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \quad (5.7)$$

El NH_3 es un electrolito débil y no reacciona completamente con el agua. Una base que no está completamente ionizada en disolución acuosa es una **base débil.** La mayor parte de las sustancias básicas son bases débiles.



Ion amonio

Neutralización

La propiedad más significativa de los ácidos y las bases es quizás su capacidad de cancelar o neutralizar uno las propiedades del otro. En una reacción de **neutralización** un ácido y una base reaccionan formándose agua y una disolución acuosa de un compuesto iónico llamado **sal**. Así, en forma iónica

$$\underbrace{H^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{(ácido)}} + \underbrace{Na^+(aq) + OH^-(aq)}_{\text{(base)}} \longrightarrow \underbrace{Na^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{(sal)}} + \underbrace{H_2O(l)}_{\text{(agua)}}$$

Al eliminar los iones espectadores descubrimos la naturaleza esencial de una reacción de neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte, los iones H^+ del ácido y los iones OH^- de la base se combinan formándose agua.

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

En una reacción de neutralización en la que interviene la base débil $NH_3(aq)$, podemos pensar que los iones H^+ de un ácido se combinan directamente con las moléculas de NH_3 formándose NH_4^+. La neutralización puede representarse mediante una ecuación iónica como

▶ La fórmula del $NH_3(aq)$ se escribe a veces como NH_4OH (hidróxido de amonio) y su ionización se representa como

$$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

Sin embargo, no hay evidencia convincente de la existencia del NH_4OH y utilizaremos solamente la fórmula $NH_3(aq)$.

$$\underbrace{H^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{(ácido)}} + \underbrace{NH_3(aq)}_{\text{(base)}} \longrightarrow \underbrace{NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)}_{\text{(sal)}}$$

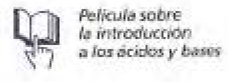
o mediante una ecuación iónica neta

$$H^+(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

Reconocimiento de los ácidos y las bases

Los ácidos contienen átomos de hidrógeno que pueden *ionizarse*. Generalmente identificamos estos átomos de hidrógeno ionizables por la forma en que se escribe la fórmula del ácido. Los átomos de H ionizables se separan de los otros átomos de hidrógeno en la fórmula o bien escribiéndolos en primer lugar en la forma molecular o bien indicando dónde se encuentran en la molécula. Por tanto, hay dos maneras de indicar que en la molécula de acético un átomo H es ionizable y los otros tres átomos H no lo son.

$$\underbrace{HC_2H_3O_2 \quad \text{o} \quad CH_3COOH}_{\text{ácido acético}}$$



Película sobre la introducción a los ácidos y bases

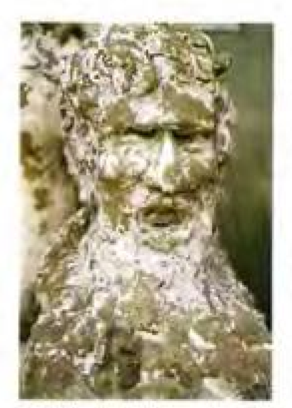
Al contrario que el ácido acético, el metano tiene cuatro átomos H que *no* son ionizables. CH_4 *no* es ni un ácido *ni* una base.

Esperamos que una sustancia sea una base si en su fórmula aparece una combinación de iones OH^- con iones metálicos (por ejemplo NaOH). Para identificar una base débil, se necesita generalmente una ecuación química como la Ecuación (5.7) para la reacción de ionización. La principal base débil con la que trabajaremos de momento es el NH_3. Las sales metálicas de los carbonatos (CO_3^{2-}) y de los hidrógeno carbonatos (HCO_3^-) también son bases débiles de uso frecuente. El hidrógeno carbonato de sodio, $NaHCO_3$, por ejemplo, se utiliza frecuentemente en el laboratorio para neutralizar las salpicaduras de ácido. Observe que el etanol, C_2H_5OH, *no es una base*. El grupo OH no está presente como OH^- ni en el etanol puro ni en sus disoluciones acuosas.

Otras reacciones ácido-base

El $Mg(OH)_2$ es una base porque contiene OH^-, pero este compuesto es prácticamente insoluble en agua. Sus partículas sólidas finamente divididas forman una suspensión en agua que es la conocida leche de magnesia utilizada como antiácido. En esta suspensión el $Mg(OH)_2(s)$ se disuelve un poco, apareciendo algunos OH^- en la disolución. Si se añade un ácido, los H^+ del ácido se combinan con estos OH^-, formándose agua y tiene lugar la neutralización. Entonces se disuelve más $Mg(OH)_2(s)$ produciéndose más OH^- en la disolución, que es neutralizado por más H^+, y así sucesivamente. De esta manera, gracias a la reacción de neutralización se disuelve el compuesto insoluble $Mg(OH)_2(s)$. La ecuación iónica neta para la reacción de $Mg(OH)_2(s)$ con un ácido fuerte es

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \quad (5.8)$$



▲ La lluvia ácida ha erosionado esta estatua de mármol. El mármol es un material que tiene $CaCO_3$ como principal componente. Los ácidos reaccionan con el mármol disolviéndolo por medio de la reacción descrita por la Ecuación (5.10).

El $Mg(OH)_2(s)$ también reacciona con un ácido débil como el ácido acético. En la ecuación iónica neta escribimos el ácido acético en su forma molecular. Pero recuerde que siempre hay algunos iones H^+ y $C_2H_3O_2^-$ presentes en la disolución de ácido acético. Los iones H^+ reaccionan con los iones OH^-, como en la reacción (5.8), ionizándose a continuación más $HC_2H_3O_2$, lo que ocasiona más neutralización y así sucesivamente. Si hay suficiente ácido acético presente, el $Mg(OH)_2$ se disolverá completamente.

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,C_2H_3O_2^-(aq) + 2\,H_2O(l) \quad (5.9)$$

El carbonato de calcio, compuesto existente en las rocas calizas y en el mármol, es otro de los sólidos insolubles en agua que se solubiliza en ácidos fuertes y débiles. En este caso, el sólido produce una pequeña concentración de iones CO_3^{2-} que se combinan con los H^+, formándose el ácido débil H_2CO_3. Esto hace que se disuelva más sólido y así sucesivamente. El ácido carbónico, H_2CO_3, es una sustancia muy inestable que se descompone en H_2O y $CO_2(g)$. De esta forma, se desprende un gas cuando reacciona el $CaCO_3(s)$ con un ácido y se disuelve. El carbonato de calcio, al igual que el hidróxido de magnesio, se utiliza como antiácido.

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad (5.10)$$

Para tratar la reacción (5.10) como una reacción ácido-base, debemos considerar al CO_3^{2-} como una base. La definición que hemos estado utilizando solamente reconoce al OH^- como base, pero cuando reconsideremos el tema de ácidos y bases (Capítulo 17), ampliaremos estas definiciones e identificaremos al CO_3^{2-} y a muchos otros aniones como bases. La Tabla 5.2 tiene una lista de algunos aniones frecuentes y un catión que participan en las reacciones ácido-base que producen gases.

TABLA 5.2 Reacciones frecuentes en las que forman gases

Ion	Reacción
HSO_3^-	$HSO_3^- + H^+ \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$
SO_3^{2-}	$SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$
HCO_3^-	$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$
CO_3^{2-}	$CO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$
S^{2-}	$S^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2S(g)$
NH_4^+	$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$

EJEMPLO 5.3

Escritura de la ecuación o ecuaciones de las reacciones ácido-base. Escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción de **(a)** hidróxido de estroncio en disolución acuosa con ácido nítrico; **(b)** hidróxido de aluminio sólido con ácido clorhídrico.

Solución

En cada caso empezamos escribiendo los reactivos como fórmulas completas. Entonces sustituimos, donde proceda, las formas iónicas. Finalmente, escribimos la ecuación como una ecuación iónica neta.

(a) *Fórmulas completas:* $HNO_3(aq) + Sr(OH)_2(aq) \longrightarrow ?$

Forma iónica:

$$2\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + Sr^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Sr^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Ecuación iónica neta: elimine los iones espectadores (Sr^{2+} y NO_3^-).

$$2\,H^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

o, más sencillamente,

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

(b) *Fórmulas completas:* $Al(OH)_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow ?$

Forma iónica:

$$Al(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) + 3\,Cl^-(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Ecuación iónica neta: elimine el ion espectador Cl^-

$$Al(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

Ejemplo práctico A: Escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción del amoníaco en disolución acuosa con el ácido propiónico, $HC_3H_5O_2$. ¿Cuál es la fórmula y el nombre de la sal resultante de esta neutralización?

Ejemplo práctico B: El carbonato de calcio es uno de los principales constituyentes de los depósitos que el agua dura deja en las teteras y en las cafeteras automáticas. Para eliminar estos depósitos se suele utilizar vinagre, que es esencialmente una disolución acuosa diluida de ácido acético. Escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción que tiene lugar. [*Sugerencia:* recuerde las Ecuaciones (5.9) y (5.10).]



▲ En la reacción de la *termita* los átomos de hierro del óxido de hierro(III) ceden átomos de O a los átomos de Al formándose Al_2O_3.

$$Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(l)$$

▶ Como es más corto, el término *redox* se utiliza frecuentemente en vez del de oxidación-reducción.

5.4 Principios generales de la oxidación-reducción

Los minerales de hierro tienen un alto contenido de este elemento. Uno de ellos, la *hematites*, Fe_2O_3, es químicamente muy similar al óxido de hierro ordinario. De forma simplificada, la reacción de obtención del hierro metálico a partir de hematites en un alto horno puede escribirse como

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g) \qquad (5.11)$$

En esta reacción podemos considerar que el CO(g) toma átomos de oxígeno del Fe_2O_3 produciéndose $CO_2(g)$ y el elemento libre hierro. El término habitualmente utilizado para describir una reacción en la que una sustancia gana átomos de oxígeno es *oxidación*, y el término utilizado para describir una reacción en la que una sustancia pierde átomos de oxígeno es *reducción*. En la reacción (5.11), el CO(g) se oxida y el $Fe_2O_3(s)$ se reduce. Una oxidación y una reducción deben tener lugar simultáneamente siempre y cuando esto suceda se dice que tiene lugar una **reacción de oxidación-reducción** o **reacción redox**. Las definiciones de oxidación y reducción basadas solamente en la transferencia de átomos de oxígeno son demasiado restrictivas. Utilizando definiciones más generales podemos, por ejemplo, describir muchas reacciones en disolución acuosa como reacciones de oxidación-reducción, incluso cuando el oxígeno no interviene en dichas reacciones. Podemos examinar las reacciones de oxidación-reducción de otras dos maneras, que describimos a continuación.

Cambios en el estado de oxidación

Suponga que reescribimos la Ecuación (5.11) indicando los estados de oxidación (E.O.) de los elementos en ambos lados de la ecuación por medio de las reglas dadas en la Sección 3.4.

$$\overset{+3\ -2}{Fe_2O_3} + 3\,\overset{+2\ -2}{CO} \longrightarrow 2\,\overset{0}{Fe} + 3\,\overset{+4\ -2}{CO_2}$$

El E.O. del oxígeno es −2 siempre que aparece en esta ecuación. El del hierro (mostrado en rojo) cambia *disminuyendo* de +3 en Fe_2O_3 a 0 en el elemento libre, Fe. El E.O. del carbono (mostrado en azul) también cambia, aumentando de +2 en CO a +4 en CO_2. Con respecto a cambios en el estado de *oxidación*, en un proceso de oxidación el E.O. de algún elemento *aumenta* y en un proceso de *reducción* el E.O. de algún elemento disminuye.

RECUERDE ▶ que aunque examinamos los cambios del estado de oxidación de un elemento, la oxidación y la reducción afectan a la especie completa en la que se encuentra el elemento. Así, decimos que el MnO_2 se reduce, no sólo el Mn; y que el Cl^- se oxida, no el Cl.

EJEMPLO 5.4

Identificación de las reacciones de oxidación-reducción. Indique si las siguientes reacciones son reacciones de oxidación-reducción.

(a) $MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g)$

(b) $H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$

Solución

Indique en cada caso los estados de oxidación de los elementos en ambos lados de la ecuación y observe los cambios.

(a) El E.O. del Mn disminuye de +4 en MnO_2 a +2 en Mn^{2+}. El MnO_2 se reduce a Mn^{2+}. El E.O. del O se mantiene en −2 durante toda la reacción y el del H, en +1. El E.O. del Cl aumenta de −1 en Cl^- a 0 en Cl_2. El Cl^- se oxida a Cl_2. La reacción es una reacción de oxidación-reducción.

(b) El E.O. del H es +1 en ambos lados de la ecuación. El oxígeno permanece en el E.O. −2 durante toda la reacción. El E.O. del fósforo es +5 tanto en el $H_2PO_4^-$ como en el HPO_4^{2-}. No hay cambios en los E.O. *No es* una reacción de oxidación-reducción. (De hecho se trata de una reacción ácido-base.)

Ejemplo práctico A: Indique si las siguientes reacciones son reacciones de oxidación-reducción.

(a) $(NH_4)_2SO_4(aq) + Ba(NO_3)_2(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\,NH_4NO_3(aq)$

(b) $2\,Pb(NO_3)_2(s) \longrightarrow 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$

Ejemplo práctico B: Identifique la especie que se oxida y la especie que se reduce en la reacción

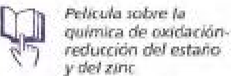
$$5\,VO^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H_2O \longrightarrow 5\,VO_2^+(aq) + Mn^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$$

Semirreacciones de oxidación y reducción

La reacción que se muestra en la Figura 5.7 es una reacción de oxidación-reducción.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Se puede demostrar observando los cambios en los estados de oxidación. Pero hay otra manera de establecer que se trata de una reacción de oxidación-reducción que nos resultará especialmente útil. Considere que la reacción es el resultado de dos semirreacciones que transcurren simultáneamente. La reacción neta es la suma de las dos **semirreacciones**. Podemos representar las semirreacciones por medio de semiecuaciones y la reacción neta por medio de una ecuación neta.


Película sobre la química de oxidación-reducción del estaño y del zinc

▲ **FIGURA 5.7 Una reacción de oxidación-reducción**
(a) Una barra de zinc se aproxima a una disolución acuosa de sulfato de cobre(II). **(b)** Al sumergir la barra de Zn en $CuSO_4$(aq) durante varias horas, desaparece el color azul de Cu^{2+}(aq) y se deposita cobre sobre la barra. En la visión microscópica (inferior) de la reacción, los átomos de Zn ceden electrones a la superficie metálica y se incorporan a la disolución en forma de iones Zn^{2+}. Los iones Cu^{2+} de la disolución toman electrones y se depositan sobre la superficie metálica en forma de átomos de cobre sólido. **(c)** La barra de zinc picada (demostrando que el zinc ha participado en la reacción química) y el metal de cobre obtenido.

Oxidación:	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$	(5.12)
Reducción:	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	(5.13)
Ecuación neta:	$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$	(5.14)

En la semirreacción (5.12), el Zn se *oxida*, su estado de oxidación *aumenta* de 0 a +2, lo que corresponde a una *pérdida* de dos electrones por cada átomo de zinc. En la semirreacción (5.13), el Cu^{2+} *se reduce*, el estado de oxidación del cobre *disminuye* de +2 a 0, lo que corresponde a una *ganancia* de dos electrones por cada ion Cu^{2+}. Resumiendo:

- **Oxidación** es un proceso en el que el E.O. de algún elemento *aumenta* y en el que los electrones aparecen en el lado *derecho* de una semiecuación.

- **Reducción** es un proceso en el que el E.O. de algún elemento *disminuye* y en el que los electrones aparecen en el lado **izquierdo** de una semiecuación.
- Las semirreacciones de oxidación y reducción deben tener lugar siempre simultáneamente y el número total de electrones asociados con la oxidación debe ser igual al número total de electrones asociados con la reducción.

EJEMPLO 5.5

Expresión de la reacción de oxidación-reducción por medio de las semiecuaciones y de la ecuación neta. Demuestre que tienen lugar una oxidación y una reducción y escriba una ecuación iónica neta que represente la reacción del hierro con una disolución de ácido clorhídrico para dar $H_2(g)$ y $Fe^{2+}(aq)$ (Figura 5.8).

Solución

Oxidación: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2\,e^-$

Reducción: $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$

Ecuación neta: $Fe(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$

Ejemplo práctico A: Represente la reacción del aluminio con ácido clorhídrico (reacción 4.2) mediante las semiecuaciones de oxidación y reducción y una ecuación neta.

Ejemplo práctico B: Represente la reacción del gas cloro con una disolución acuosa de bromuro de sodio para dar bromo líquido y una disolución acuosa de cloruro de sodio, mediante las semiecuaciones de oxidación y reducción y una ecuación neta.

La Figura 5.8 y el Ejemplo 5.5 plantean algunas cuestiones fundamentales acerca de la oxidación-reducción. Por ejemplo:

- ¿por qué el Fe reacciona con HCl(aq) formándose $H_2(g)$, mientras que el Cu no reacciona?;
- ¿porqué el Fe reacciona formando Fe^{2+} y no Fe^{3+}?



(a) (b) (c)

▲ **FIGURA 5.8 Desplazamiento de $H^+(aq)$ por hierro metálico —Ilustración del Ejemplo 5.5**
(a) Un clavo de hierro se envuelve en un trozo de lámina de cobre. **(b)** El clavo y la lámina se colocan en HCl(aq). Cuando el clavo reacciona se desprende gas hdrógeno. **(c)** El clavo reacciona completamente obteniéndose $Fe^{2+}(aq)$, pero el cobre no reacciona.

TABLA 5.3 Comportamiento de algunos metales comunes con los ácidos no oxidantes[a]

Reaccionan obteniéndose $H_2(g)$	No reaccionan
Metales alcalinos (grupo 1)[b] Metales alcalinotérreos (grupo 2)[b] Al, Zn, Fe, Sn, Pb	Cu, Ag, Au, Hg

[a] Un ácido no oxidante (por ejemplo, HCl, HBr, HI) es un ácido para el que la única semirreacción de reducción posible es la reducción de H^+ to H_2. Otras posibilidades para las reacciones metal-ácido se ven en el Capítulo 21.

[b] Con la excepción del Be y el Mg, todos los metales de los Grupos 1 y 2 también reaccionan con agua fría obteniéndose $H_2(g)$. (El otro producto es el hidróxido metálico.)

Probablemente ya puede comprender que las respuestas a estas preguntas están relacionadas con las capacidades relativas de los átomos de Fe y Cu para ceder electrones y oxidarse. El Fe cede electrones más fácilmente que el Cu; además el Fe se oxida más fácilmente a Fe^{2+} que a Fe^{3+}. En el Capítulo 21 podremos dar respuestas más precisas después de establecer criterios específicos para describir la pérdida y ganancia de electrones. Por ahora la información de la Tabla 5.3 será de gran ayuda. La tabla da una lista de metales comunes que reaccionan con los ácidos formándose $H_2(g)$ e indica las pocas excepciones que no reaccionan. Como se observa en la tabla, la mayor parte de los metales de los Grupos 1 y 2 reaccionan tan fuertemente que lo hacen incluso con agua fría, obteniéndose $H_2(g)$ y una disolución del hidróxido metálico.

5.5 Ajuste de las reacciones de oxidación-reducción

Para ajustar las ecuaciones de oxidación-reducción o redox se utilizan los mismos principios del ajuste de ecuaciones que se emplean para otras ecuaciones: ajuste del número de átomos y ajuste de las cargas eléctricas. Normalmente será un poco más difícil aplicar estos principios en las ecuaciones redox. De hecho, solamente un pequeño número de ecuaciones redox puede ajustarse por simple tanteo. Necesitamos un enfoque sistemático del problema. Existen varios métodos, pero recomendaremos el que se describe a continuación.

Actividad sobre el ajuste de ecuaciones redox

El método de la semirreacción o método del ión-electrón

A continuación e indican las etapas básicas para ajustar una ecuación redox por este método.

- Se escriben y ajustan separadamente las semiecuaciones de oxidación y de reducción.
- Se ajustan los coeficientes en las dos semiecuaciones de manera que aparezca el mismo número de electrones en ambas.
- Se suman las dos semiecuaciones, cancelándose los electrones y obteniéndose la ecuación neta ajustada.

Aplicamos este método paso a paso en el Ejemplo 5.6.

▶ Intente ajustar la expresión (5.15) por tanteo del número de átomos. Observará que las cargas eléctricas no quedan ajustadas.

EJEMPLO 5.6

Ajuste de la ecuación de una reacción redox en medio ácido. La reacción descrita por la expresión (5.15) se utiliza para determinar la concentración de ion sulfito presente en las aguas residuales de una planta productora de papel. Escriba la ecuación ajustada para esta reacción en medio ácido.

$$SO_3^{2-}(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + Mn^{2+}(aq) \qquad (5.15)$$

Solución

Etapa 1. *Escriba las semiecuaciones sin ajustar, basándose en las especies que experimentan la oxidación y reducción.* El E.O. del azufre aumenta de +4 en SO_3^{2-} a +6 en SO_4^{2-}. El E.O.

▶ En la mayoría de los casos, ya debería ser capaz de identificar las especies clave de las semiecuaciones sin tener que calcular los estados de oxidación.

del Mn disminuye de +7 en el MnO_4^- a +2 en el Mn^{2+}. Las semiecuaciones sin ajustar son

$$SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq)$$

Etapa 2. *Ajuste el número de átomos de cada semiecuación en este orden:.*

- átomos que no sean de H ni de O;
- átomos de O, sumando H_2O con el coeficiente adecuado;
- átomos de H, sumando H^+ con el coeficiente adecuado.

Los átomos que no son H u O (S y Mn) están ya ajustados en las semiecuaciones. Para ajustar los átomos de O, sumamos una molécula de H_2O en el lado izquierdo de la primera semiecuación y cuatro en el lado derecho de la segunda.

$$SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

Para ajustar los átomos de H, sumamos dos iones H^+ en el lado derecho de la primera semiecuación y ocho en el lado izquierdo de la segunda.

$$SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq)$$
$$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$

Etapa 3. *Ajuste las cargas en cada semiecuación.* Sume el número de electrones necesario para tener la misma carga eléctrica en ambos lados de cada semiecuación. Observará que la semiecuación en la que los electrones aparecen en el lado derecho es la semiecuación de *oxidación*. La otra semiecuación, con los electrones en el lado izquierdo, es la semiecuación de *reducción*.

Oxidación: $$SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow SO_4^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$$
(carga neta en ambos lados, −2)

Reducción: $$MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O(l)$$
(carga neta en ambos lados, +2)

Etapa 4. *Obtención de la ecuación redox neta combinando las semiecuaciones.* Multiplique la semiecuación de oxidación por 5 y la de reducción por 2. Con ello se tienen 10 e^- en cada lado de la ecuación neta. Estos términos se cancelan. *Los electrones no deben aparecer en la ecuación neta final.*

$$5\ SO_3^{2-}(aq) + 5\ H_2O(l) \longrightarrow 5\ SO_4^{2-}(aq) + 10\ H^+(aq) + \cancel{10\ e^-}$$
$$2\ MnO_4^-(aq) + 16\ H^+(aq) + \cancel{10\ e^-} \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l)$$
$$5\ SO_3^{2-}(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 5\ H_2O(l) + 16\ H^+(aq) \longrightarrow 5\ SO_4^{2-}(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 8\ H_2O(l) + 10\ H^+(aq)$$

Etapa 5. *Simplificación* La ecuación neta no debe tener la misma especie a ambos lados. Reste cinco H_2O de cada lado de la ecuación de la etapa 4. Quedan tres H_2O a la derecha. Reste también diez H^+ de cada lado, dejando seis a la izquierda.

$$5\ SO_3^{2-}(aq) + 2\ MnO_4^-(aq) + 6\ H^+(aq) \longrightarrow 5\ SO_4^{2-}(aq) + 2\ Mn^{2+}(aq) + 3\ H_2O(l)$$

Etapa 6. *Comprobación* Verifique la ecuación final neta asegurándose de que tanto los átomos como las cargas están ajustados. Por ejemplo, demuestre que en la ecuación ajustada de la etapa 5 la carga neta en cada lado de la ecuación es −6. (5 × 2−) + (2 × 1−) + (6 × 1+) = (5 × 2−) + (2 × 2+) = −6.

Ejemplo práctico A: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio ácido.

$$Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq)$$

Ejemplo práctico B: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio ácido.

$$UO^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow UO_2^{2+}(aq) + Cr^{3+}(aq)$$

Para una referencia rápida, se resume a continuación el procedimiento utilizado en el Ejemplo 5.6.

Resumen del ajuste de las ecuaciones redox en medio ácido por el método ión-electrón

- Escriba las ecuaciones para las semirreacciones de oxidación y reducción.
- En cada semiecuación:
  - **(1)** ajuste los átomos de los elementos que no sean H y O;
  - **(2)** ajuste el oxígeno utilizando H_2O;
  - **(3)** ajuste el hidrógeno utilizando H^+;
  - **(4)** ajuste la carga utilizando electrones.
- Cuando sea necesario, iguale el número de electrones en las semiecuaciones de oxidación y reducción multiplicando una o ambas ecuaciones por los enteros adecuados.
- Sume las semiecuaciones y simplifique las especies comunes en ambos lados de la ecuación global.
- Compruebe el ajuste del número de átomos y de las cargas.

Ajuste de las ecuaciones redox en medio básico

Para ajustar las ecuaciones redox en disolución *básica* debemos añadir una o dos etapas al procedimiento utilizado en el Ejemplo 5.6. El problema es el siguiente. En disolución básica, el OH^- debe aparecer en lugar del H^+ en la ecuación final ajustada. Como *tanto* OH^- *como* H_2O tienen átomos de H y de O, a veces es difícil decidir en qué lado de las semiecuaciones se deben poner cada uno de ellos. Una solución sencilla consiste en tratar la reacción *como* si fuese en medio ácido y ajustarla como en el Ejemplo 5.6. Después se suman a cada lado de la ecuación redox neta tantos iones OH^- como iones H^+ haya. Cuando el OH^- y el H^+ aparecen en el mismo lado de la ecuación, se combinan para dar moléculas H_2O. Si entonces aparece H_2O en ambos lados de la ecuación, se simplifica. Este método se ilustra en el Ejemplo 5.7.

EJEMPLO 5.7

Ajuste de la ecuación de una reacción redox en medio básico. Ajuste la ecuación para la reacción en la que el ion permanganato oxida al ion cianuro a ion cianato en medio básico, reduciéndose él a $MnO_2(s)$.

$$MnO_4^-(aq) + CN^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + OCN^-(aq) \qquad (5.16)$$

Solución

Inicialmente tratamos la semirreacciones y la ecuación neta como si tuvieran lugar en medio ácido y después ajustamos la ecuación neta para un medio básico.

Etapa 1. *Escriba las dos semiecuaciones sin ajustar y ajuste los átomos de Mn, C y N.*

$$MnO_4^-(aq) \longrightarrow MnO_2(s)$$
$$CN^-(aq) \longrightarrow OCN^-(aq)$$

Observe que en este caso las semiecuaciones escritas inicialmente tienen ya ajustados los átomos de Mn, C y N.

Etapa 2. *Ajuste los átomos de O y H en las semiecuaciones. Sume H2O y/o H+ según se necesite.*

$$MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$$
$$CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow OCN^-(aq) + 2\,H^+(aq)$$

Etapa 3. *Ajuste la carga de las semiecuaciones sumando el número adecuado de electrones.*

Reducción: $MnO_4^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$

Oxidación: $CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow OCN^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Etapa 4. *Combine las semiecuaciones para obtener una ecuación redox neta.* Multiplique la semiecuación de reducción por 2 y la semiecuación de oxidación por 3. Haga las simplificaciones de H_2O y $H^+(aq)$ que sean necesarias.

$$2\,MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + \cancel{6e^-} \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 4\,H_2O(l)$$
$$3\,CN^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,OCN^-(aq) + 6\,H^+(aq) + \cancel{6e^-}$$

Neta: $2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + H_2O(l)$

Etapa 5. *Cambie de medio ácido a medio básico sumando OH⁻ en ambos lados de la ecuación neta; combine 2 H+ y 2 OH⁻ para dar 2 H₂O y simplifique.*

$$2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + H_2O(l) + 2\,OH^-(aq)$$
$$2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + H_2O(l) + 2\,OH^-(aq)$$

Reste una molécula de H_2O de cada lado y obtenga la ecuación redox neta ajustada para la reacción (5.16).

$$2\,MnO_4^-(aq) + 3\,CN^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,OCN^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$$

Etapa 6. *Verificación.* Compruebe que la ecuación neta final tiene ajustados tanto el número de átomos como la carga eléctrica. Por ejemplo, muestre que la carga neta en ambos lados de la ecuación ajustada en la Etapa 6 es 5−.

Ejemplo práctico A: Ejemplo práctico A: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio básico.

$$S(s) + OCl^-(aq) \longrightarrow SO_3^{2-}(aq) + Cl^-(aq)$$

Ejemplo práctico B: Ajuste la ecuación para la siguiente reacción en medio básico.

$$MnO_4^-(aq) + SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + SO_4^{2-}(aq)$$

Para una referencia rápida, se resume a continuación el procedimiento utilizado en el Ejemplo 5.7.

Resumen del ajuste de las ecuaciones redox en medio básico por el método ión-electrón

- Ajuste la ecuación como *si* la reacción tuviese lugar en medio ácido, utilizando el método para disoluciones acuosas en medio ácido.
- Sume en ambos lados de la ecuación neta obtenida tantos OH^- como iones H^+ aparezcan en ella.
- Combine los iones H^+ y OH^- en el lado de la ecuación en que aparezcan simultáneamente para dar moléculas de H_2O. Si al hacer esto aparecen moléculas de H_2O en ambos lados de la ecuación, cancele el mismo número a ambos lados y deje el resto de H_2O en uno de los lados.
- Compruebe el ajuste del número de átomos y de las cargas.

Reacciones de desproporción o dismutación

En algunas reacciones de oxidación-reducción, llamadas **reacciones de desproporción o dismutación,** una misma sustancia se oxida y se reduce a la vez. Algunas de estas reacciones son importantes desde el punto de vista práctico. La descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2, da $O_2(g)$. Este $O_2(g)$ es el responsable del efecto germicida cuando una disolución acuosa diluida de peróxido de hidrógeno (habitualmente al 3%) se utiliza como antiséptico.

$$2\ H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g) \qquad (5.17)$$

En la reacción (5.17) el estado de oxidación del oxígeno cambia de -1 en H_2O_2 a -2 en el H_2O (una reducción) y a 0 en el $O_2(g)$ (una oxidación). El H_2O_2 se oxida y se reduce a la vez.

Las disoluciones de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) se utilizan frecuentemente en el laboratorio en reacciones redox. La desproporción de $S_2O_3^{2-}$ da azufre como uno de los productos, lo que explica la aparición con el tiempo de un depósito amarillo claro en las disoluciones de $Na_2S_2O_3$.

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l) \qquad (5.18)$$

Los estados de oxidación del S son $+2$ en $S_2O_3^{2-}$, 0 en S(s) y $+4$ en $SO_2(g)$.

En una reacción de desproporción la misma sustancia aparece en el lado izquierdo de cada semiecuación. Las semiecuaciones y ecuación neta ajustadas para la reacción (5.18) son

Oxidación: $S_2O_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ SO_2(g) + 2\ H^+(aq) + 4\ e^-$

Reducción: $S_2O_3^{2-}(aq) + 6\ H^+(aq) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ S(s) + 3\ H_2O(l)$

$2\ S_2O_3^{2-}(aq) + 4\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ S(s) + 2\ SO_2(g) + 2\ H_2O(l)$

Neta: $S_2O_3^{2-}(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$



¿Está preguntándose...?

¿Se podrá utilizar también el método ion-electrón si la reacción transcurre en un medio que no sea una disolución acuosa?

Sí se puede. Lo que hace falta es tratar la reacción como si tuviese lugar en medio ácido, los H^+ deben cancelarse en la ecuación neta. Considere por ejemplo la oxidación de $NH_3(g)$ a NO(g), primera etapa de la obtención comercial de ácido nítrico.

$$NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow NO(g) + H_2O(g)$$

Por el método ion-electrón,

Oxidación: $4\{NH_3 + H_2O \longrightarrow NO + 5\ H^+ + 5\ e^-\}$

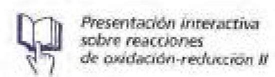
Reducción: $5\{O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O\}$

Neta: $4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$

Para las reacciones de este tipo, algunas personas prefieren un método denominado *método del cambio del estado de oxidación**. Sin embargo, se acaba de demostrar que el método ion-electrón es igualmente bueno.

*En este método se identifican los cambios en el estado de oxidación. El del nitrógeno aumenta desde -3 en NH_3 a $+2$ en NO, que corresponde a una "pérdida" de 5 electrones por átomo de N. El del oxígeno disminuye desde 0 en O_2 a -2 en H_2O, que corresponde a una "ganancia" de 2 electrones por átomo de O. La proporción de átomos de N a átomos de O debe ser 2 N (pérdida de 10 e^-) a 5 O (ganancia de 10 e^-).

$$2\ NH_3 + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow 2\ NO + 3\ H_2O \quad o \quad 4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$



5.6 Agentes oxidantes y reductores

Los químicos utilizan frecuentemente los términos *agente oxidante* y *agente reductor* para referirse a algunos de los reactivos de las reacciones redox en frases como "el gas flúor es un poderoso agente oxidante" o "el metal calcio es un buen agente reductor". Examinemos brevemente el significado de estos términos.

En una reacción redox se llama **agente oxidante** u **oxidante** a la sustancia que hace posible que otra sustancia se oxide. Al hacerlo, el agente oxidante a su vez se reduce. Análogamente, se llama **agente reductor** o **reductor** a la sustancia que hace posible que otra sustancia se reduzca. A su vez el agente reductor se oxida en la reacción. Dicho de otra manera,

Un agente oxidante (un oxidante):

- contiene un elemento cuyo estado de oxidación *disminuye* en la reacción redox;
- gana electrones (los electrones están en el lado izquierdo de su semiecuación).

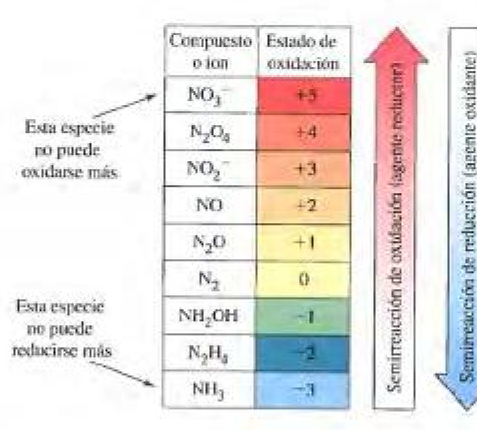
Un agente reductor (un reductor):

- contiene un elemento cuyo estado de oxidación aumenta en la reacción redox;
- pierde electrones (los electrones están en el lado derecho de su semiecuación).

En general, una sustancia con un elemento en uno de sus estados de oxidación más altos posibles es un agente oxidante. Si el elemento está en uno de sus estados de oxidación más bajos posibles, la sustancia es un agente reductor. La Figura 5.9 muestra los posibles estados de oxidación del nitrógeno y las especies correspondientes. Puede verse que el estado de oxidación del nitrógeno en el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) es casi el máximo valor posible y por tanto el N_2O_4 es un agente oxidante. Por otra parte, el átomo de nitrógeno de la hidracina (N_2H_4) está en un estado de oxidación que es casi el más bajo posible y la hidracina, por tanto, es generalmente un agente reductor. Cuando estos dos compuestos líquidos se mezclan, tiene lugar una fuerte reacción.

$$N_2O_4(l) + 2\,N_2H_4(l) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

En esta reacción, una de las moléculas con nitrógeno es el agente oxidante y la otra es el agente reductor. Se libera tanta energía en esta reacción que suele ser utilizada en los sistemas de propulsión de cohetes.



▶ FIGURA 5.9
Identificación de los agentes oxidantes y reductores. Estados de oxidación del nitrógeno

Algunas sustancias en las que el estado de oxidación de un elemento esta comprendido entre los valores más bajo y más alto posibles pueden actuar como agentes oxidantes o como reductores según las circunstancias. Por ejemplo, cuando la hidracina reacciona con hidrógeno para producir amoníaco, la hidracina actúa como agente oxidante.

$$N_2H_4 + H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

EJEMPLO 5.8

Identificación de los agentes reductores y oxidantes. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, es un producto químico muy versátil. Entre sus aplicaciones se incluyen el blanqueado de la pulpa de madera y de telas y la purificación de aguas, en sustitución del cloro. Uno de los motivos de esta versatilidad es que puede actuar tanto como agente oxidante como agente reductor. Investigue si en las siguientes reacciones el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante o agente reductor.

(a) $H_2O_2(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,Fe^{3+}(aq)$

(b) $5\,H_2O_2(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 8\,H_2O(l) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 5\,O_2(g)$

Solución

(a) El Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y el H_2O_2 lo hace posible; el H_2O_2 es un agente oxidante. Visto de otra manera, el estado de oxidación (E.O.) del oxígeno en el H_2O_2 es -1 y en el H_2O es -2. El peróxido de hidrógeno se reduce y por tanto actúa como un agente oxidante.

(b) El MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} y el H_2O_2 lo hace posible; el H_2O_2 es un agente reductor. Visto de otra manera, el E.O. del oxígeno aumenta de -1 en el H_2O_2 a 0 en O_2. El peróxido de hidrógeno se oxida y por tanto actúa como un agente reductor.

▶ Cuando el H_2O_2 actúa como agente oxidante, se reduce a H_2O en disolución ácida o a OH^- en disolución básica. Cuando actúa como agente reductor, se oxida a $O_2(g)$.

Ejemplo práctico A: Diga si el $H_2(g)$ es un agente oxidante o reductor en la siguiente reacción. Justifique su respuesta.

$$2\,NO_2(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 4\,H_2O(g)$$

Ejemplo práctico B: Identifique a los agentes oxidante y reductor en la siguiente reacción.

$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,[Au(CN)_2]^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$$

El *ion permanganato*, MnO_4^-, es un agente oxidante versátil con muchas aplicaciones en un laboratorio de química. En la siguiente sección se describe su utilización en el análisis cuantitativo del hierro, es decir, en la determinación de la cantidad exacta (cuantitativa) del hierro que hay en un material conteniendo este metal. El *ozono*, $O_3(g)$, una forma triatómica del oxígeno, es un agente oxidante utilizado en la purificación de aguas, como en la oxidación del compuesto orgánico fenol, C_6H_5OH.

$$C_6H_5OH(aq) + 14\,O_3(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) + 14\,O_2(g)$$

El *ion tiosulfato*, $S_2O_3^{2-}$, es un importante agente reductor. Una de sus aplicaciones industriales es como agente anticloro, para destruir el cloro sobrante del blanqueado de las fibras.

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 4\,Cl_2(aq) + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,HSO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 8\,Cl^-(aq)$$

Los agentes oxidantes y reductores también juegan papeles importantes en los sistemas biológicos: en la fotosíntesis (para almacenar la energía solar), en el metabolismo (oxidación de la glucosa) y en el transporte de oxígeno.

5.7 Estequiometría de las reacciones en disolución acuosa y valoraciones

Si nuestro objetivo es obtener el máximo rendimiento de un producto, elegimos generalmente uno de los reactivos (habitualmente el más caro) como reactivo limitante y utilizamos cantidades en exceso de los otros reactivos de una reacción. Este es el caso de la mayoría de las reacciones de precipitación. Otras veces, cuando se determina la concentración de una disolución, podemos no estar interesados en los productos de una reacción, sino únicamente en la relación entre dos de los reactivos. Entonces debemos llevar a cabo la reacción de manera que *ninguno* de los reactivos esté en exceso. Con este fin se ha utilizado desde hace mucho el método denominado *valoración*.

Colocamos una disolución de un reactivo en un vaso o erlenmeyer pequeño. Colocamos el otro reactivo, que es también una disolución, en una *bureta*: un tubo largo graduado provisto de una llave. Por medio de la llave, podemos añadir lentamente la segunda disolución a la primera. Una **valoración** es una reacción llevada a cabo mediante la adición cuidadosamente controlada de una disolución a otra. El truco consiste en detener la valoración en el punto en que ambos reactivos han reaccionado completamente, condición que se conoce como **punto de equivalencia** de la valoración. En una valoración necesitamos algún medio de señalar cuándo se alcanza el punto de equivalencia. En los laboratorios de química modernos esto se hace habitualmente mediante un instrumento de medida adecuado. Sin embargo, todavía se utiliza mucho una técnica consistente en añadir una cantidad muy pequeña de una sustancia a la mezcla de la reacción, sustancia que cambia de color en el punto de equivalencia o en sus proximidades. Estas sustancias se denominan **indicadores**. La Figura 5.10 ilustra la neutralización de un ácido por una base mediante la técnica de valoración. Como se muestra en el Ejemplo 5.9, los cálculos que utilizan los datos de las valoraciones se parecen mucho a los que se introdujeron en el Capítulo 4.

▶ La clave para hacer bien una valoración ácido-base está en seleccionar el indicador adecuado. Aprenderemos a hacer esto cuando estudiemos los aspectos teóricos de las valoraciones en el Capítulo 18.



Presentación interactiva sobre la valoración ácido-base



(a)



(b)



(c)

▲ **FIGURA 5.10 Una valoración ácido-base. Ilustración del Ejemplo 5.9**
(a) Se ponen en un erlenmeyer una muestra de 5,00 mL de vinagre, una cantidad pequeña de agua y unas pocas gotas del indicador fenolftaleína. **(b)** Con una bureta que se ha llenado previamente, se añade lentamente NaOH 0,1000 M. **(c)** Mientras exista un exceso de ácido, la disolución del erlenmeyer se mantiene incolora. Cuando el ácido ha sido neutralizado, la siguiente gota de NaOH(aq) hace que la disolución se haga ligeramente básica. El indicador fenolftaleína se vuelve ligeramente rosa. Cuando este color rosa se hace permanente por primera vez, se considera alcanzado el punto de equivalencia de la valoración.

EJEMPLO 5.9

Utilización de los datos de una valoración para establecer las concentraciones de ácidos y bases. El vinagre es una disolución acuosa diluida de ácido acético que se obtiene por fermentación bacteriana de la sidra, el vino u otro producto rico en hidratos de carbono. El contenido legal mínimo de ácido acético del vinagre es 4 por ciento en masa. Se valoró una muestra de 5,00 mL de un vinagre con 38,08 mL de NaOH(aq) 0,1000 M. ¿Se sobrepasa en esta muestra el límite mínimo? (El vinagre tiene una densidad aproximada de 1,01 g/mL.)

Solución

Utilizando las ideas de la Sección 5.3 podemos escribir una ecuación iónica neta para la reacción de neutralización.

$$HC_2H_3O_2(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_2H_3O_2^-(aq) + H_2O(l)$$

La clave de un cálculo de valoraciones es la siguiente: *en el punto de equivalencia los dos reactivos se han combinado en sus proporciones estequiométricas hasta que ambos se han consumido y ninguno permanece en exceso.* A partir de los datos de la valoración calculamos la cantidad de un reactivo y, mediante un factor estequiométrico, podemos determinar la cantidad del otro. En este ejemplo, conocemos el volumen y la molaridad de NaOH(aq) y a partir de ellos podemos calcular el número de moles de OH^-. A continuación, utilizando el factor 1 mol $HC_2H_3O_2$/1 mol OH^-, podemos calcular, primero en moles y luego en gramos, la cantidad de $HC_2H_3O_2$. Finalmente, podemos determinar el porcentaje en masa de $HC_2H_3O_2$ en la muestra de 5,00 mL.

Las etapas de conversión para la parte primera del cálculo son

$$\text{mL NaOH} \longrightarrow \text{L NaOH} \longrightarrow \text{mol NaOH} \longrightarrow \text{mol } OH^- \longrightarrow \text{mol } HC_2H_3O_2 \longrightarrow \text{g } HC_2H_3O_2$$

$$? \text{ g } HC_2H_3O_2 = 38{,}08 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0{,}1000 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{1 \text{ mol } HC_2H_3O_2}{1 \text{ mol } OH^-} \times \frac{60{,}05 \text{ g } HC_2H_3O_2}{1 \text{ mol } HC_2H_3O_2}$$

$$= 0{,}2287 \text{ g } HC_2H_3O_2$$

Esta masa de $HC_2H_3O_2$ está en 5,00 mL de vinagre de densidad 1,01 g/mL. El porcentaje en masa de $HC_2H_3O_2$ es

$$\% \; HC_2H_3O_2 = \frac{0{,}2287 \text{ g } HC_2H_3O_2}{5{,}00 \text{ mL vinagre}} \times \frac{1 \text{ mL vinagre}}{1{,}01 \text{ g vinagre}} \times 100\%$$

$$= 4{,}53\% \; HC_2H_3O_2$$

Esta muestra de vinagre sobrepasa el límite legal mínimo, pero sólo ligeramente. Hay también una norma para la máxima cantidad de ácido acético permitida en un vinagre. Un fabricante de vinagre podría utilizar esta técnica de valoración para asegurarse de que su vinagre está dentro de estos límites. Los productos de los competidores podrían controlarse también de esta manera.

▶ El ácido acético puro es aproximadamente veinte veces más concentrado que el vinagre y debe manejarse con cuidado (por ejemplo no debe ser respirado). A veces un material es inocuo o dañino dependiendo fundamentalmente de su concentración.

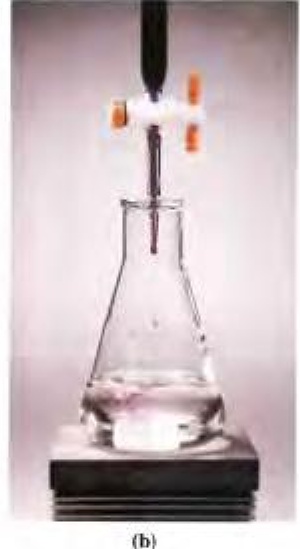
Ejemplo práctico A: Se supone que una disolución de NaOH es aproximadamente 0,100 M. Para determinar su molaridad, se disuelve en agua una muestra de 0,5000 g de $KHC_8H_4O_4$ y se valora con 24,03 mL de NaOH(aq). ¿Cuál es la molaridad real de NaOH(aq)?

$$HC_8H_4O_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_8H_4O_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Ejemplo práctico B: Se necesitan 45,6 mL de una disolución de HCl(aq) para valorar una muestra de 0,235 g de un sólido que tiene 92,5 por ciento de NaOH y 7,5 por ciento de $Ca(OH)_2$ en masa. ¿Cuál es la molaridad de HCl(aq)?



(a)



(b)



(c)

▲ FIGURA 5.11 **Estandarización de una disolución de un agente oxidante mediante una valoración redox. Ilustración del Ejemplo 5.10**
(a) La disolución contiene una cantidad conocida de Fe^{2+}, y la bureta se llena con $KMnO_4$(aq), disolución de color intenso que va a ser estandarizada. **(b)** Cuando esta disolución se añade a la disolución de Fe^{2+}(aq), que es muy ácida, el $KMnO_4$(aq) se decolora inmediatamente debido a la reacción (5.19). **(c)** Cuando todo el Fe^{2+} se ha oxidado a Fe^{3+}, el exceso de $KMnO_4$(aq) no tiene nada que oxidar y la disolución adquiere un color rosa característico. Más allá del punto de equivalencia, incluso parte de una gota de $KMnO_4$(aq) es suficiente para que aparezca la coloración rosada.

Suponga que necesitamos una disolución de $KMnO_4$(aq) de molaridad conocida exactamente, con un valor aproximado de 0,020 M. No podemos preparar esta disolución pesando la cantidad necesaria de $KMnO_4$(s) y disolviéndola en agua porque el sólido no es puro y su pureza real (es decir el tanto por ciento de $KMnO_4$) se desconoce. Por otra parte, podemos obtener alambre de hierro en forma muy pura y hacerlo reaccionar con un ácido para dar Fe^{2+}(aq). El $KMnO_4$(aq) oxida al Fe^{2+}(aq) a Fe^{3+}(aq) en disolución ácida. Determinando el volumen de $KMnO_4$(aq) que se necesita para oxidar una cantidad conocida de Fe^{2+}(aq), podemos calcular la molaridad exacta del $KMnO_4$(aq). El Ejemplo 5.10 y la Figura 5.11 ilustran este procedimiento denominado **estandarización de una disolución.**

EJEMPLO 5.10

Estandarización de una disolución para su posterior utilización en valoraciones redox. Un trozo de alambre de hierro que pesa 0,1568 g se convierte en Fe2+(aq) y necesita para su valoración 26,24 mL de una disolución de $KMnO_4$(aq). ¿Cuál es la molaridad de $KMnO_4$(aq)?

$$5\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \qquad (5.19)$$

Atención a... El tratamiento de aguas



▲ Las aguas residuales de la industria papelera se airean y se someten a tratamiento con productos químicos.

El agua no es simplemente agua. Frecuentemente tiene impurezas que la hacen inapropiada para algunos fines. Por ejemplo, un químico no utilizaría agua del grifo para preparar una disolución acuosa de nitrato de plata, porque aparecería en la disolución una sombra lechosa debido a la reacción del $Ag^+(aq)$ con trazas del $Cl^-(aq)$ formando $AgCl(s)$. Sin embargo, esta misma agua del grifo suele ser perfectamente adecuada para ser ingerida.

El procedimiento de purificación del agua depende del uso que se le vaya a dar o de cómo haya sido utilizada previamente. El agua destinada a algunas aplicaciones industriales puede requerir un tratamiento previo diferente al del agua destinada a uso doméstico. Por otra parte, el agua que ya ha sido utilizada en una planta química puede necesitar un tratamiento diferente al de las aguas residuales domésticas. Sin embargo, estos diferentes tratamientos del agua tienen una característica común: la de incluir reacciones en disolución acuosa de los tipos generales descritos en este capítulo. A continuación se dan unos pocos ejemplos concretos.

Eliminación del hierro del agua potable

Algunos pozos dan agua conteniendo hasta 25 mg de hierro por litro, pero el límite recomendado para el agua potable en los Estados Unidos de América es de 0,3 mg/L. Los métodos para eliminar el exceso de hierro incluyen generalmente (a) transformación del agua clorada en una disolución ligeramente básica utilizando cal apagada $Ca(OH)_2$; (b) oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante el ion hipoclorito, OCl^-; y (c) precipitación de $Fe(OH)_3(s)$ de la disolución básica. Las reacciones pueden representarse mediante las ecuaciones

Solución

Primero determine la cantidad de $KMnO_4$ que se consume en la valoración.

$$? \text{ mol } KMnO_4 = 0{,}1568 \text{ g Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{55{,}847 \text{ g Fe}} \times \frac{1 \text{ mol } Fe^{2+}}{1 \text{ mol Fe}}$$

$$\times \frac{1 \text{ mol } MnO_4^-}{5 \text{ mol } Fe^{2+}} \times \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{1 \text{ mol } MnO_4^-}$$

$$= 5{,}615 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4$$

El volumen de disolución que contienen los $5{,}615 \times 10^{-4}$ mol de $KMnO_4$ es 26,24 mL = 0,02624 L, lo que significa que

$$\text{concn } KMnO_4(aq) = \frac{5{,}615 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4}{0{,}02624 \text{ L}} = 0{,}02140 \text{ M } KMnO_4(aq)$$

RECUERDE ▸ que la clave en el cálculo de una valoración es que las cantidades de los dos reactivos consumidos en ella sean estequiométricamente equivalentes, ninguno de los reactivos debe estar en exceso. Aquí un mol de MnO_4^- es esteuiométricamente equivalente a 5 mol de Fe^{2+}.

Ejemplo práctico A: Una muestra de 0,376 g de un mineral de hierro se disuelve en un ácido, reduciéndose el hierro a $Fe^{2+}(aq)$ y se valora con 41,25 mL de $KMnO_4$ 0,02140 M. Determine el porcentaje en masa de Fe en el mineral de hierro. [*Sugerencia:* utilice la Ecuación (5.19).]

Ejemplo práctico B: Otra sustancia que puede utilizarse para estandarizar el $KMnO_4(aq)$ es el oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$. Si se disuelven en agua 0,2482 g de $Na_2C_2O_4$ y se valoran con 23,68 mL de $KMnO_4$, ¿cuál es la molaridad del $KMnO_4(aq)$?

$$MnO_4^-(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad \text{(sin ajustar)}$$

$$Cl_2(g) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cl^-(aq) + OCl^-(aq) + H_2O(l)$$

$$2\ Fe^{2+}(aq) + OCl^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ Fe^{3+}(aq) + Cl^-(aq) + 2\ OH^-(aq)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$$

Mientras todo esto ocurre el ion OCl^- está también desempeñando su función primaria, la de destruir los microorganismos patógenos del agua.

Eliminación del oxígeno del agua de las centrales térmicas
Para transformar el agua en vapor en las centrales térmicas se utilizan calderas a alta temperatura. El oxígeno que se disuelve en el agua es un grave inconveniente porque favorece la corrosión del acero con el que están hechas muchas piezas de la caldera. Como el $O_2(g)$ es un buen agente oxidante, se necesita un agente reductor como la hidracina, N_2H_4, para eliminarlo

$$O_2(aq) + N_2H_4(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + N_2(g)$$

Eliminación de los fosfatos de las aguas residuales domésticas
Eutroficación es el término utilizado para describir una serie de procesos que desembocan en el crecimiento rápido de las algas, la muerte de los peces y otros efectos dañinos en los ríos y lagos. Estos efectos están causados por un exceso de nutrientes, principalmente fosfatos. El tratamiento de las aguas residuales domésticas incluye la eliminación de los fosfatos. Un método muy simple consiste en precipitar los fosfatos con cal apagada, $Ca(OH)_2$. Los fosfatos pueden estar presentes de muy diversas formas, como el ion hidrógeno fosfato, HPO_4^{2-}.

$$5\ Ca^{2+}(aq) + 3\ HPO_4^{2-}(aq) + 4\ OH^-(aq) \longrightarrow Ca_5OH(PO_4)_3(s) + 3\ H_2O(l)$$

El precipitado tiene la composición del mineral hidroxiapatito.

Destrucción del ion cianuro en las operaciones industriales
Los compuestos del cianuro se usan para limpiar metales, en electrólisis y en minería para extraer oro de las rocas que lo contienen. El ion cianuro debe destruirse en las disoluciones resultantes de estos procesos. Esto puede hacerse mediante una reacción de oxidación-reducción como

$$2\ CN^-(aq) + 5\ OCl^-(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow N_2(g) + 2\ CO_3^{2-}(aq) + 5\ Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

El ion $CN^-(aq)$, que es venenoso, se convierte en $N_2(g)$ y $CO_3^{2-}(aq)$ que son inocuos.
Más adelante en el texto, veremos otros ejemplos de tratamiento de aguas que tienen importantes aplicaciones industriales y domésticas, como la ósmosis inversa y el ablandamiento de aguas. Tampoco debemos olvidar los procesos biológicos que tienen un papel importante en el tratamiento de aguas, especialmente en el de aguas residuales.

Resumen

Las sustancias en disolución acuosa son electrolitos fuertes, electrolitos débiles o no electrolitos, según su capacidad para dar iones. Los electrolitos fuertes están disociados casi por completo en iones y la concentración de una disolución puede expresarse en función de estos iones.
En algunas reacciones en disolución los iones se combinan para dar sólidos insolubles en agua, llamados precipitados. Las reacciones de precipitación pueden predecirse utilizando unas pocas reglas de solubilidad.
En otras reacciones, los iones H^+ y OH^- se combinan para formar $H_2O(HOH)$. La fuente de los H^+ se denomina ácido y la fuente de los OH^-, base. La reacción es una reacción ácido-base o de neutralización. Si se generaliza la definición de bases incluyendo otros iones distintos de OH^-, algunas reacciones en las que se forman gases pueden también tratarse como reacciones ácido-base.
En una reacción de oxidación-reducción, o reacción redox, algunos átomos experimentan un aumento en su estado de oxidación, proceso denominado oxidación. Otros experimentan una disminución en su estado de oxidación, denominada reducción. Una representación especialmente útil de las reacciones redox es por medio de semiecuaciones separadas de oxidación y de reducción y la ecuación neta obtenida por combinación de las dos semiecuaciones. Esta representación es también la base de una técnica para ajustar ecuaciones redox.
Una técnica habitual para llevar a cabo una reacción en disolución es la valoración. Los datos de las valoraciones pueden utilizarse para establecer las molaridades de las disoluciones o para obtener otro tipo de información acerca de la composición de las muestras que se están analizando.

Términos clave

ácido (5.3)
ácido débil (5.3)
ácido fuerte (5.3)
agente oxidante (un oxidante) (5.6)
agente reductor (un reductor) (5.6)
base (5.3)
base débil (5.3)
base fuerte (5.3)
ecuación iónica neta (5.2)
electrolito débil (5.1)
electrolito fuerte (5.1)
estandarización de una disolución (5.7)
indicador (5.7)
neutralización (5.3)
no electrolito (5.1)
oxidación (5.4)
precipitado (5.2)
punto de equivalencia (5.7)
reacción de desproporción (5.5)
reacción de oxidación-reducción (redox) (5.4)
reducción (5.4)
sal (5.3)
semirreacción (5.4)
valoración (5.7)

Ejemplo de recapitulación



▲ Se añade ditionito de sodio, $Na_2S_2O_4$, un sólido blanco, a una disolución amarilla de cromato de potasio, $K_2CrO_4(aq)$ (izquierda). Un producto de la reacción es el hidróxido de cromo(III), $Cr(OH)_3(s)$ de color verde grisáceo (derecha).

El ditionito de sodio, $Na_2S_2O_4$, es un importante agente reductor. Una interesante aplicación consiste en que el ion ditionito, $S_2O_4^{2-}$, en medio básico reduce el ion cromato a hidróxido de cromo(III) que es insoluble. El ion sulfito es otro producto. El ion cromato puede encontrarse por ejemplo en las aguas residuales de una planta de cromado.
¿Qué masa de $Na_2S_2O_4$ se consume en una reacción con 100,0 L de aguas residuales que tienen $[CrO_4^{2-}] = 0{,}0148$ M

1. Escriba una expresión iónica que represente la reacción. Los participantes en la reacción se enumeran en el enunciado del problema. Utilice la información del Capítulo 3 para sustituir los nombres por símbolos y fórmulas.

$$CrO_4^{2-}(aq) + S_2O_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + SO_3^{2-}(aq)$$

2. Ajuste la ecuación redox escrita en la parte 1como si la reacción ocurriese en disolución ácida. Comience escribiendo las semiecuaciones sin ajustar

$$CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3$$
$$S_2O_4^{2-} \longrightarrow SO_3^{2-}$$

Ajuste los átomos de Cr, S, O y H.

$$CrO_4^{2-} + 5\,H^+ \longrightarrow Cr(OH)_3 + H_2O$$
$$S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{2-} + 4\,H^+$$

Ajuste la carga en las semiecuaciones e identifique la semiecuación de oxidación y la de reducción.

Oxidación: $S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-$

Reducción: $CrO_4^{2-} + 5\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + H_2O$

Combine las semiecuaciones para obtener la ecuación neta

$$3 \times [S_2O_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_3^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-]$$
$$2 \times [CrO_4^{2-} + 5\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + H_2O]$$

$$3\,S_2O_4^{2-} + 2\,CrO_4^{2-} + 4\,H_2O \longrightarrow 6\,SO_3^{2-} + 2\,Cr(OH)_3 + 2\,H^+$$

3. Cambie las condiciones a medio básico. Sume 2 OH^- en cada lado de la ecuación anterior y combine 2 H^+ y 2 OH^- para formar 2 H_2O en el lado derecho.

$$3\,S_2O_4^{2-} + 2\,CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 2\,OH^- \longrightarrow 6\,SO_3^{2-} + 2\,Cr(OH)_3 + 2\,H_2O$$

Reste 2 H_2O de cada lado de la ecuación y obtenga la ecuación final ajustada

$$3\,S_2O_4^{2-}(aq) + 2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 6\,SO_3^{2-}(aq) + 2\,Cr(OH)_3(s)$$

4. Complete el cálculo estequiométrico basado en la ecuación química ajustada.

$$?\ g\ Na_2S_2O_4 = 100{,}0\ L \times \frac{0{,}0148\ mol\ CrO_4^{2-}}{1\ L} \times \frac{3\ mol\ S_2O_4^{2-}}{2\ mol\ CrO_4^{2-}} \times \frac{1\ mol\ Na_2S_2O_4}{1\ mol\ S_2O_4^{2-}} \times \frac{174{,}1\ g\ Na_2S_2O_4}{1\ mol\ Na_2S_2O_4} = 387\ g\ Na_2S_2O_4$$

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** $\rightleftharpoons$; **(b)** [ ]; **(c)** ion espectador; **(d)** un ácido débil.
2. Defina brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** método de la semireacción para el ajuste de ecuaciones redox; **(b)** reacción de desproporción; **(c)** valoración; **(d)** estandarización de una disolución.
3. Explique las distinciones importantes entre cada pareja de términos: **(a)** electrolito fuerte y ácido fuerte; **(b)** agente oxidante y agente reductor; **(c)** reacción de neutralización y reacción de precipitación; **(d)** semirreacción y reacción neta.

4. Seleccione de entre las siguientes disoluciones **(a)** el mejor y **(b)** el peor conductor eléctrico y explique los motivos de su elección: NH_3 0,10 M; NaCl 0,10 M; $HC_2H_3O_2$ 0,10 M (ácido acético); C_2H_5OH 0,10 M (etanol)

5. Identifique cada una de las siguientes sustancias como ácido fuerte, ácido débil, base fuerte, base débil o sal: **(a)** Na_2SO_4; **(b)** $Ba(OH)_2$; **(c)** $Ba(NO_3)_2$; **(d)** H_3PO_4; **(e)** HBr; **(f)** HNO_2; **(g)** NH_3; **(h)** NH_4I; **(i)** KOH.

6. Sin hacer cálculos detallados, indique cuál de las siguientes disoluciones tiene el valor mayor de $[SO_4^{2-}]$: H_2SO_4 0,075 M; $MgSO_4$ 0,22 M; Na_2SO_4 0,15 M; $Al_2(SO_4)_3$ 0,080 M; $CuSO_4$ 0,20 M.

7. Determine en cada una de las siguientes disoluciones la concentración del ion que se indica: **(a)** $[K^+]$ en KNO_3 0,238 M; **(b)** $[NO_3^-]$ en $Ca(NO_3)_2$ 0,167 M; **(c)** $[Al^{3+}]$ en $Al_2(SO_4)_3$ 0,083 M; **(d)** $[Na^+]$ en Na_3PO_4 0,209 M.

8. ¿Cuál de las siguientes muestras tiene la cantidad mayor de ion cloruro? 200,0 mL de NaCl 0,35 M; 500,0 mL de $MgCl_2$ 0,065 M; 1,00 L de HCl 0,068 M.

9. Una disolución se prepara disolviendo en agua 0,132 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ hasta tener 275 mL de disolución. ¿Cuál es el valor de $[OH^-]$ en esta disolución?

10. Una disolución es 0,126 M en KCl y 0,148 M en $MgCl_2$. ¿Cuáles son los valores de $[K^+]$, $[Mg^{2+}]$ y $[Cl^-]$ en esta disolución?

11. ¿Cuántos miligramos de MgI2 deben añadirse a 250,0 mL de KI 0,0876 M para obtener una disolución con $[I^-] = 0{,}1000$ M?

12. ¿Cuál o cuáles de los siguientes compuestos es/son insoluble/s en agua? Razone su respuesta. $CuCl_2$; NaI; $BaSO_4$; $Zn(NO_3)_2$; $Pb(C_2H_3O_2)_2$; $Al(OH)_3$.

13. Cuál o cuáles de los siguientes compuestos reacciona con HCl(aq) para dar un gas? Razone su respuesta. Na_2SO_4; $KHSO_3$; $Zn(OH)_2$; Ca; $CaCl_2$.

14. Complete cada una de las siguientes reacciones como una ecuación iónica neta, indicando si se forma un precipitado. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) $Na^+ + Br^- + Pb^{2+} + 2\,NO_3^- \longrightarrow$
(b) $Mg^{2+} + 2\,Cl^- + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow$
(c) $Fe^{3+} + 3\,NO_3^- + Na^+ + OH^- \longrightarrow$
(d) $Ca^{2+} + 2\,I^- + 2\,Na^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow$
(e) $Ba^{2+} + S^{2-} + 2\,Na^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow$
(f) $2\,K^+ + S^{2-} + Ca^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow$

15. Complete cada una de las siguientes reacciones como una ecuación iónica neta. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) $Ba^{2+} + 2\,OH^- + HC_2H_3O_2 \longrightarrow$
(b) $H^+ + Cl^- + HC_3H_2O_2 \longrightarrow$
(c) $FeS(s) + H^+ + I^- \longrightarrow$
(d) $K^+ + HCO_3^- + H^+ + NO_3^- \longrightarrow$
(e) $Mg(s) + H^+ \longrightarrow$
(f) $Cu(s) + H^+ \longrightarrow$

16. ¿Cuál de las siguientes disoluciones utilizaría para precipitar Mg^{2+} de una disolución acuosa de $MgCl_2$? Razone su respuesta. **(a)** $KNO_3(aq)$; **(b)** $NH_3(aq)$; **(c)** $H_2SO_4(aq)$; **(d)** $HC_2H_3O_2(aq)$.

17. ¿Qué volumen de NaOH 0,0962 M se necesita exactamente para neutralizar 10,00 mL de HCl 0,128 M?

18. Para neutralizar exactamente 10,00 mL de $H_2SO_4(aq)$ 0,1012 M se precisan 23,31 mL de NaOH(aq). ¿Cuál debe ser la molaridad del NaOH(aq)?

$$H_2SO_4(aq) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2\,H_2O(l)$$

19. Una muestra de 23,58 mL de KOH 0,1278 M se añade a 25,13 mL de HCl 0,1264 M. Diga si la mezcla resultante es ácida, básica o exactamente neutra. Razone su respuesta. (*Sugerencia:* ¿hay un reactivo limitante?)

20. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es correcta para los coeficientes que faltan en la ecuación

$$?\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow ?\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

(a) ambos son 4; **(b)** ambos son 2; **(c)** pueden tener cualquier valor siempre que coincidan; **(d)** deben determinarse experimentalmente.

21. Asigne estados de oxidación a los elementos que aparecen en las siguientes reacciones. Indique cuáles son reacciones redox y cuáles no lo son.

(a) $MgCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O + CO_2(g)$
(b) $Cl_2(aq) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(aq)$
(c) $Ag(s) + 2\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Ag^+(aq) + H_2O + NO_2(g)$
(d) $2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$

22. Asigne estados de oxidación a los elementos en las siguientes reacciones redox. Indique cuáles son los agentes oxidantes y los agentes reductores.

(a) $2\,NO(g) + 5\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O(g)$
(b) $3\,Cu(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) + 2\,NO(g)$
(c) $3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(aq) \longrightarrow 5\,Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l)$

23. Complete y ajuste las siguientes semiecuaciones e indique si se trata de una oxidación o una reducción.

(a) $SO_3^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-}$ (disolución ácida)
(b) $HNO_3 \longrightarrow N_2O(g)$ (disolución ácida)
(c) $I^- \longrightarrow IO_3^-$ (disolución ácida)
(d) $Al(s) \longrightarrow Al(OH)_4^-$ (disolución básica)

24. Ajuste estas ecuaciones para reacciones redox en medio ácido.

(a) $Zn(s) + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NO(g)$
(b) $Zn(s) + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$
(c) $Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$
(d) $H_2O_2 + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + O_2(g)$

25. Ajuste estas ecuaciones para reacciones redox en medio básico.

(a) $MnO_2(s) + ClO_3^- \longrightarrow MnO_4^- + Cl^-$
(b) $Fe(OH)_3(s) + OCl^- \longrightarrow FeO_4^{2-} + Cl^-$
(c) $ClO_2 \longrightarrow ClO_3^- + Cl^-$

26. Se necesitan 25,12 mL de una disolución de $KMnO_4(aq)$ para valorar 0,2879 g de oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, mediante una reacción redox que tiene lugar en medio ácido.

$$C_2O_4^{2-}(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$$

(sin ajustar)

¿Cuál es la molaridad del $KMnO_4(aq)$?

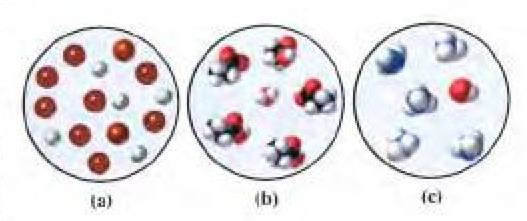
Ejercicios

Electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos

27. Utilizando la información de este capítulo, indique si cada una de las siguientes sustancias en disolución acuosa es un no electrolito, un electrolito débil o un electrolito fuerte. Razone su respuesta. **(a)** $HC_7H_5O_2$; **(b)** Li_2SO_4; **(c)** MgI_2; **(d)** $(CH_3CH_2)_2O$; **(e)** $Sr(OH)_2$.

28. El $NH_3(aq)$ sólo conduce débilmente la corriente eléctrica. Lo mismo puede decirse del $HC_2H_3O_2(aq)$. Sin embargo, cuando se mezclan estas disoluciones la disolución resultante conduce la corriente eléctrica muy bien ¿Cómo puede explicarse esto?

29. Los diagramas muestran representaciones moleculares del soluto en disolución acuosa. Indique para cada uno de ellos si el soluto es un electrolito fuerte, un electrolito débil o un no electrolito y de cuál de las siguientes sustancias puede tratarse: cloruro de sodio, ácido propiónico, ácido hipocloroso, amoníaco, bromuro de bario, cloruro de amonio, metanol.



30. Después de identificar las tres sustancias representadas en los diagramas del Ejercicio 29, dibuje representaciones moleculares de las restantes cuatro sustancias.

Concentraciones iónicas

31. Exprese los siguientes datos de varios cationes en disolución como molaridades. **(a)** 35.0 mg Ca^{2+}/L; **(b)** 25.6 mg K^+/100 mL; **(c)** 0.168 mg Zn^{2+}/mL.

32. ¿Cuál es la molaridad del NaF(aq) correspondiente a un contenido de ion fluoruro de 0,9 mg F^-/L? Esta concentración es el límite recomendado para el ion fluoruro en el agua potable en los Estados Unidos de América.

33. ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene la concentración de Na^+ más alta? **(a)** Na_2SO_4 0,208 M; **(b)** una disolución que contiene 1,05 g de NaCl en 100 mL; **(c)** una disolución que contiene 14,7 mg de Na^+ por mL.

34. ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene la concentración de H^+ más alta? **(a)** $HC_2H_3O_2$ 0,011 M; **(b)** HCl 0,010 M; **(c)** H_2SO_4 0,010 M; **(d)** NH_3 1,00 M. Razone su respuesta.

35. Si se supone que los volúmenes son aditivos, ¿cuál es el valor de $[Cl^-]$ en la disolución resultante al mezclar 225 mL de KCl 0,625 M y 615 mL de $MgCl_2$ 0,385 M?

36. Si se supone que los volúmenes son aditivos, ¿cuál es el valor de $[NO_3^-]$ en la disolución resultante al mezclar 275 mL de KNO_3 0,283 M, 328 mL de $Mg(NO_3)_2$ 0,421 M y 784 mL de H_2O?

Predicción de las reacciones de precipitación

37. Prediga si tendrá lugar una reacción en cada uno de los siguientes casos. En caso afirmativo, escriba una ecuación iónica neta.
(a) $HI(aq) + Zn(NO_3)_2(aq) \longrightarrow$
(b) $CuSO_4(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow$
(c) $Cu(NO_3)_2(aq) + Na_3PO_4(aq) \longrightarrow$

38. Prediga si tendrá lugar una reacción en cada uno de los siguientes casos. En caso afirmativo, escriba una ecuación iónica neta.
(a) $AgNO_3(aq) + CuCl_2(aq) \longrightarrow$
(b) $Na_2S(aq) + FeCl_2(aq) \longrightarrow$
(c) $Na_2CO_3(aq) + AgNO_3(aq) \longrightarrow$

39. ¿Qué reactivo podría usarse para separar los cationes de las siguientes mezclas, es decir, quedando un ion en disolución y el otro en un precipitado? (*Sugerencia:* examine las reglas de solubilidad de la Sección 5.2 y tenga en cuenta que el agua también puede ser un reactivo.)
(a) $BaCl_2(s)$ y $CaCl_2(s)$
(b) $MgCO_3(s)$ y $Na_2CO_3(s)$
(c) $AgNO_3(s)$ y $Cu(NO_3)_2(s)$

40. ¿Qué reactivo podría usarse para separar los cationes en cada una de las siguientes mezclas? (*Sugerencia:* veáse el Ejercicio 39.)
(a) $PbSO_4(s)$ y $Cu(NO_3)_2(s)$
(b) $Mg(OH)_2(s)$ y $BaSO_4(s)$
(c) $PbCO_3(s)$ y $CaCO_3(s)$

41. Se le proporcionan NaOH(aq), $K_2SO_4(aq)$, $Mg(NO_3)_2(aq)$, $BaCl_2(aq)$, NaCl(aq), $Sr(NO_3)_2(aq)$, $Ag_2SO_4(s)$, y $BaSO_4(s)$. Escriba las ecuaciones iónicas netas indicando cómo utilizaría uno o varios de estos reactivos para obtener **(a)** $SrSO_4(s)$; **(b)** $Mg(OH)_2(s)$; **(c)** KCl(aq).

42. Escriba las ecuaciones iónicas netas indicando cómo utilizaría uno o varios de los reactivos del Ejercicio 41 para obtener **(a)** $BaSO_4(s)$; **(b)** AgCl(s); **(c)** $KNO_3(aq)$.

Reacciones ácido-base

43. Todos los antiácidos tienen uno o más componentes capaces de reaccionar con un exceso de ácido del estómago (HCl). Los productos principales de la reacción son CO_2 y/o H_2O. Escriba las ecuaciones iónicas netas que representan la acción neutralizadora de los siguientes antiácidos de uso común.
(a) Alka-Seltzer (bicarbonato de sodio);
(b) Tums (carbonato de calcio);
(c) leche de magnesia (hidróxido de magnesio);
(d) Maalox (hidróxido de magnesio; hidróxido de aluminio);
(e) Rolaids [$NaAl(OH)_2CO_3$].

44. Suponga que le dan por separado los siguientes sólidos y disolventes: sólidos, Na_2CrO_4, $BaCO_3$, $Al(OH)_3$, y $ZnSO_4$; disolventes, $H_2O(l)$, $HCl(aq)$, y $H_2SO_4(aq)$. Su trabajo consiste en preparar cuatro disoluciones que contengan cada una un catión (es decir, una con Na^+, otra con Ba^{2+}, y así sucesivamente). ¿Qué disolvente utilizaría para preparar cada disolución? Razone su respuesta.

45. En este capítulo se describe un ácido como una sustancia capaz de producir H^+ y una sal como el compuesto iónico formado al neutralizarse un ácido y una base. Escriba ecuaciones iónicas que muestren cómo el hidrógeno sulfato de sodio tiene las características tanto de una sal como de un ácido (se le llama a veces sal ácida).

46. La neutralización de un ácido y una base es un método habitual de preparar sales que son de utilidad. Escriba ecuaciones iónicas netas que muestren cómo podrían prepararse de esta manera las siguientes sales: $(NH_4)_2HPO_4$; NH_4NO_3; y $(NH_4)_2SO_4$.

Ecuaciones de oxidación-reducción (redox)

47. Explique por qué las siguientes reacciones no pueden tener lugar tal como están escritas.
(a) $Fe^{3+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq) + H_2O(l)$
(b) $H_2O_2(aq) + Cl_2(aq) \longrightarrow ClO^-(aq) + O_2(g) + H^+(aq)$

48. El artículo de un periódico sobre el vertido accidental de ácido clorhídrico en una zona en la que se almacenaba también disolución de hidróxido de sodio hablaba del riesgo del posible desprendimiento de gas cloro si las dos disoluciones entraban en contacto. ¿Era acertada esta descripción de los peligros existentes? Razone su respuesta.

49. Las siguientes reacciones no tienen lugar en disolución acuosa. Ajuste sus ecuaciones utilizando el método ión-electrón, como se sugiere en el apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 5.5.
(a) $CH_4(g) + NO(g) \longrightarrow CO_2(g) + N_2(g) + H_2O(g)$
(b) $H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow S_8(s) + H_2O(g)$
(c) $Cl_2O(g) + NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + NH_4Cl(s) + H_2O(l)$

50. Las siguientes reacciones no tienen lugar en disolución acuosa. Ajuste sus ecuaciones utilizando el método ión-electrón, como se sugiere en el apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 5.5.
(a) $CH_4(g) + NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow HCN(g) + H_2O(g)$
(b) $NO(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g)$
(c) $Fe(s) + H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$

51. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio ácido.
(a) $MnO_4^- + I^- \longrightarrow Mn^{2+} + I_2(s)$
(b) $BrO_3^- + N_2H_4 \longrightarrow Br^- + N_2$
(c) $VO_4^{3-} + Fe^{2+} \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+}$
(d) $UO^{2+} + NO_3^- \longrightarrow UO_2^{2+} + NO(g)$

52. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio ácido.
(a) $P_4(s) + NO_3^- \longrightarrow H_2PO_4^- + NO(g)$
(b) $S_2O_3^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + Mn^{2+}$
(c) $HS^- + HSO_3^- \longrightarrow S_2O_3^{2-}$
(d) $Fe^{3+} + NH_3OH^+ \longrightarrow Fe^{2+} + N_2O(g)$

53. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones redox que tienen lugar en medio básico.
(a) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2(s) + CNO^-$
(b) $[Fe(CN)_6]^{3-} + N_2H_4 \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + N_2(g)$
(c) $Fe(OH)_2(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$
(d) $C_2H_5OH(aq) + MnO_4^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + MnO_2(s)$

54. Ajuste las siguientes ecuaciones de reacciones de desproporción que tienen lugar en medio básico, excepto indicación en contra.
(a) $Cl_2(g) \longrightarrow Cl^- + ClO_3^-$
(b) $S_2O_4^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-} + HSO_3^-$ (disolución ácida)
(c) $MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_2(s) + MnO_4^-$
(d) $P_4(s) \longrightarrow H_2PO_2^- + PH_3(g)$

55. Ajuste las siguientes ecuaciones redox que tienen lugar en:
Medio ácido.
(a) $S_2O_3^{2-} + Cl_2(g) \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^-$
(b) $Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Sn^{4+} + Cr^{3+}$
Medio básico
(c) $S_8(s) \longrightarrow S^{2-} + S_2O_3^{2-}$
(d) $As_2S_3 + H_2O_2 \longrightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-}$

56. Escriba una ecuación ajustada para cada una de las siguientes reacciones redox:
(a) la oxidación del ion nitrito a ion nitrato mediante el ion permanganato, MnO_4^-, en disolución ácida (el ion MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}).
(b) la reacción del ion manganeso(II) y el ion permanganato en disolución básica para formar dióxido de manganeso sólido.
(c) la reacción del sodio metálico con el ácido iohidrídico.
(d) la reducción del ion vanadilo (VO^{2+}) a ion vanadio (III) (V^{3+}) en medio ácido con el metal zinc como agente reductor.

Agentes oxidantes y reductores

57. ¿Cuáles son los agentes oxidantes y reductores en las siguientes reacciones redox?

(a) $5\,SO_3^{2-} + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \longrightarrow 5\,SO_4^{2-} + 2\,Mn^{2+} + 3\,H_2O$

(b) $2\,NO_2(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 4\,H_2O(g)$

(c) $2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\,H_2O$

58. El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es un agente reductor que puede oxidarse a diferentes productos según la fuerza del agente oxidante y otras condiciones. Añadiendo H^+, H_2O, y/o OH^- cuando sea necesario, escriba las ecuaciones redox que muestren la oxidación de $S_2O_3^{2-}$

(a) $S_4O_6^{2-}$ por I_2; otro producto es el ion ioduro.

(b) HSO_4^- por Cl_2; otro producto es el ion cloruro.

(c) SO_4^{2-} por OCl^- en medio básico; otro producto es el ion cloruro.

Neutralización y valoraciones ácido-base

59. Una disolución de NaOH(aq) de concentración exacta no puede prepararse por simple pesada de la masa necesaria de NaOH. (El NaOH no es puro y el vapor de agua condensa sobre el sólido durante la pesada.) La disolución debe estandarizarse por valoración. Una muestra de 25,00 mL de una disolución de NaOH(aq) requiere para su valoración 28,34 mL de HCl 0,1085 M ¿Cuál es la molaridad de NaOH(aq)?

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

60. El amoniaco de uso doméstico, utilizado para limpiar cristales y otros objetos, es NH_3(aq). Se necesitan 28,72 mL de HCl(aq) 1,021 M para neutralizar el NH_3 que hay en una muestra de 5,00 mL. La ecuación iónica neta para la neutralización es

$$NH_3(aq) + H^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq)$$

¿Cuál es la molaridad de NH_3 en la muestra?

61. ¿Cuántos mililitros de KOH(aq) 0,2155 M se necesitan para valorar 25,00 mL de $HC_3H_5O_2$ (aq) 0.3057 M (ácido propiónico)?

62. ¿Cuántos mililitros de $Ba(OH)_2$(aq) 0.0844 M se necesitan para valorar 50,00 mL de HNO_3(aq) 0,0526 M?

63. Queremos determinar por valoración con NaOH(aq) el contenido en ácido acetilsalicílico de una serie de tabletas de aspirina.

$$HC_9H_7O_4(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow C_9H_7O_4^-(aq) + H_2O(l)$$

Se espera que cada una de las tabletas tenga aproximadamente 0,32 g de $HC_9H_7O_4$. ¿Qué molaridad de NaOH debemos utilizar para valorar volúmenes de aproximadamente 23 mL? (Con este procedimiento se tiene una buena precisión y se pueden valorar dos muestras con el contenido de una bureta de 50 mL.)

64. Deseamos preparar 20 L de HCl(aq) para ser utilizados en valoraciones con una concentración conocida con cuatro cifras significativas. Utilizamos un procedimiento que consta de dos etapas. Primero preparamos una disolución que tenga una concentración de HCl aproximadamente 0,10 M. Después valoramos una muestra de este HCl(aq) diluido con una disolución de NaOH(aq) de concentración conocida.

(a) ¿Cuántos mililitros de HCl(aq) concentrado (d = 1,19 g/mL; 38 por ciento en masa de HCl) debemos diluir con agua hasta 20,0 L para preparar HCl 0,10 M?

(b) Se necesitan 20,93 mL de NaOH 0,1186 M para valorar una muestra de 25,00 mL de HCl aproximadamente 0,10 M preparado en la parte (a). ¿Cuál es la molaridad de HCl(aq)?

(c) ¿Por qué cree que hace falta una valoración? Es decir, ¿por qué no podemos preparar una disolución estándar de HCl 0,1000 M simplemente diluyendo de forma adecuada el HCl(aq) concentrado?

65. Se mezclan 25.00 mL de HNO_3 0.132 M y 10,00 mL de KOH 0.318 M. Indique si la disolución resultante es ácida, básica o exactamente neutra.

66. Una muestra de 7,55 g de Na_2CO_3(s) se añade a 125 mL de un vinagre que es $HC_2H_3O_2$ 0,762 M. ¿Será todavía ácida la disolución resultante? Explíquelo.

67. Veáse el Ejemplo 5.9. Suponga que en el análisis de todas las muestras de vinagre se utilizan 5,00 mL de vinagre y NaOH 0,1000 M para la valoración. ¿Qué volumen de NaOH 0,1000 M representaría el contenido de ácido acético mínimo legal de 4,0 por ciento en masa? Es decir, calcule el volumen de NaOH 0,1000 M tal que si una valoración requiere más de este volumen, se alcanza el límite mínimo legal (y si requiere menos de este volumen, el límite no se alcanza).

68. El electrolito en una batería de plomo debe tener una concentración de H_2SO_4 entre 4.8 y 5.3 M, para que la batería sea lo más efectiva posible. Una muestra de 5,00 mL del ácido de la batería necesita 49,74 mL de NaOH 0.935 M para reaccionar completamente (neutralización). ¿Está la concentración del ácido de la batería dentro del intervalo deseado? (*Sugerencia:* el H_2SO_4 produce dos iones H+ por unidad fórmula)

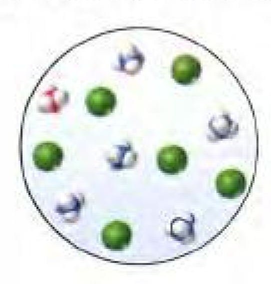
69. ¿Cuál de los siguientes puntos de una valoración corresponde a las representaciones moleculares de la figura?

(a) en la valoración de NH_4Cl(aq) con HCl(aq) se ha añadido el 20 por ciento de la disolución valorante necesaria.

(b) en la valoración de NH_3(aq) con HCl(aq) se ha añadido el 20 por ciento de la disolución valorante necesaria.

(c) punto de equivalencia en la valoración de NH_3(aq) con HCl(aq).

(d) en la valoración de NH_3(aq) con HCl(aq) se ha añadido el 120 por ciento de la disolución valorante necesaria.



70. Utilizando como guía el esquema del Ejercico 69, dibuje una representación molecular de una disolución en la que
(a) se ha valorado HCl(aq) con KOH(aq) hasta el punto de equivalencia.
(b) en la valoración de CH_3COOH(aq) con NaOH(aq) se ha añadido el 50 por ciento de la disolución valorante necesaria para el punto de equivalencia.

Estequiometria de las reacciones de oxidación-reducción

71. Una disolución de $KMnO_4$(aq) va a ser estandarizada por valoración con As_2O_3(s). Una muestra de 0,1078 g de As_2O_3 necesita 22,15 mL de $KMnO_4$(aq) para su valoración. ¿Cuál es la molaridad de $KMnO_4$(aq)?

$$5\ As_2O_3 + 4\ MnO_4^- + 9\ H_2O + 12\ H^+ \longrightarrow 10\ H_3AsO_4 + 4\ Mn^{2+}$$

72. *Véase* el Ejemplo 5.6. Suponga que el único agente reductor presente en un agua residual es SO_3^{2-}. Si una muestra de 25,00 mL de esta agua requiere 31,46 mL de $KMnO_4$ 0,02237 M para su valoración, ¿cuál es la molaridad de SO_3^{2-} en el agua residual?

73. Una muestra de mineral de hierro que pesa 0,9132 g se disuelve en HCl(aq) y el hierro se transforma en Fe^{2+}(aq). Esta disolución se valora con 28,72 mL de $K_2Cr_2O_7$(aq) 0,05051 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa del hierro en la muestra del mineral?

$$6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

74. El Mn^{2+}(aq) puede determinarse por valoración con MnO_4^-(aq) en disolución básica.

$$Mn^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2(s) \quad \text{(sin ajustar)}$$

Se necesitan 37,21 mL de $KMnO_4$(aq) 0,04162 M para valorar una muestra de 25,00 mL de $Mn2^+$(aq). ¿Cuál es $[Mn^{2+}]$ en la muestra?

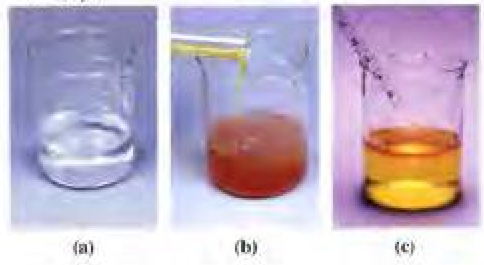
75. La valoración en medio ácido de 50,0 mL de una disolución saturada de oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, requiere 25,8 mL de $KMnO_4$ 0,02140 M. ¿Qué masa de $Na_2C_2O_4$, expresada en gramos, habrá en 1,00 L de esta disolución saturada?

$$C_2O_4^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2(g) \quad \text{(sin ajustar)}$$

76. *Véase* el Ejemplo de recapitulación. En el tratamiento de 100×10^2 L de una disolución de agua residual que tiene una concentración 0,0126 M de CrO_4^{2-}
(a) ¿Cuántos gramos de $Cr(OH)_3$(s) precipitarían?
(b) ¿Cuántos gramos de $Na_2S_2O_4$ se consumirían?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

77. Escriba ecuaciones iónicas netas para las reacciones mostradas en las fotos.
(a) El metal sodio reacciona con agua produciendo hidrógeno.
(b) Se añade un exceso de cloruro de hierro(III) a la disolución de (a).
(c) Se recoge el precipitado de (b) y se trata con un exceso de HCl(aq).



(a) (b) (c)

78. A continuación se indican algunos procedimientos de laboratorio utilizados para preparar pequeñas cantidades de productos químicos. Escriba una ecuación ajustada para cada uno de ellos.
(a) Preparación de H_2S(g): se calienta HCl(aq) con FeS(s).
(b) Preparación de Cl_2(g): se calienta HCl(aq) con MnO_2(s); $MnCl_2$(aq) y H_2O son los otros productos.
(c) Preparación de N_2: Br_2 y NH_3 reaccionan en disolución acuosa; el otro producto es NH_4Br.
(d) Preparación de ácido cloroso: se trata una suspensión acuosa del sólido clorito de bario con H_2SO_4(aq) diluido. (*Sugerencia:* ¿cuál es el otro producto probable además del ácido cloroso?)

79. Cuando se añade $CaCl_2$(aq) concentrado a Na_2HPO_4(aq), se forma un precipitado blanco que tiene 38,7 por ciento en masa de Ca. Escriba una ecuación iónica neta que represente la reación que probablemente tiene lugar.

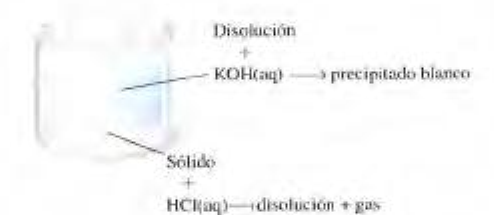
80. Se tiene una disolución de $Ba(OH)_2$ 0,0250 M y el siguiente material de laboratorio: pipetas de 1,00; 5,00; 10,00; 25,00 y 50,00 mL y matraces aforados de 100,0; 250,0; 500,0 y 1000,0 mL. Indique cómo utilizaría este material para preparar una disolución en la que $[OH^-]$ sea 0,0100 M.

81. El hidróxido de sodio utilizado para preparar disoluciones estándar de NaOH(aq) para valoraciones ácido-base está siempre contaminado con carbonato de sodio. (a) Explique por qué, excepto en los trabajos más precisos, la presencia de este carbonato de sodio generalmente no afecta mucho a los resultados que se obtienen cuando, por ejemplo, se utiliza NaOH(aq) para valorar HCl(aq). (b) Por otra parte, demuestre que si el Na_2CO_3 es más del 1 a 2 por ciento del soluto en NaOH(aq), el carbonato de sodio afecta a los resultados de la valoración.

82. Se analiza el contenido en magnesio de una muestra de 110,520 g de agua mineral. El Mg^{2+} de la muestra se precipita como $MgNH_4PO_4$, y este precipitado se transforma en $Mg_2P_2O_7$, con un peso de 0,0549 g. Exprese en partes por millón (es decir, en gramos de Mg por millón de gramos de H_2O) la cantidad de magnesio que hay en la muestra.

83. ¿Qué volumen de $CaCl_2$ 0,248 M se debe añadir a 335 mL de KCl 0,186 M para obtener una disolución con una concentración 0,250 M de Cl^-?

84. Un sólido *blanco* desconocido está formado por *dos* compuestos que tienen cationes distintos. Como se sugiere en la figura, este sólido es parcialmente soluble en agua. La disolución se trata con NaOH(aq) y se obtiene un precipitado *blanco*. La parte del sólido original que es insoluble en agua se disuelve en HCl(aq) desprendiéndose un gas. La disolución resultante se trata con $(NH_4)_2SO_4$(aq) y se obtiene un precipitado *blanco*. ¿Es posible que alguno de los siguientes cationes esté presente en la mezcla desconocida? Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Na^+, NH_4^+. Justifique su razonamiento. ¿Qué compuestos pueden estar en la mezcla desconocida? (es decir, ¿qué aniones pueden estar presentes?)



85. Ajuste las siguientes reacciones redox en medio ácido.

(a) $IBr + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow IO_3^- + Br^- + H_2O$

(b) $C_2H_5NO_2 + Sn \longrightarrow NH_2OH + C_2H_5OH + Sn^{2+}$

(c) $As_2S_3 + NO_3^- \longrightarrow H_3AsO_4 + S + NO$

(d) $H_5IO_6 + I_2 \longrightarrow IO_3^- + H^+ + H_2O$

(e) $S_2F_2 + H_2O \longrightarrow S_8 + H_2S_4O_6 + HF$

86. Ajuste las siguientes reacciones redox en medio básico.

(a) $Fe_2S_3 + H_2O + O_2 \longrightarrow Fe(OH)_3 + S$

(b) $O_2^- + H_2O \longrightarrow OH^- + O_2$

(c) $CrI_3 + H_2O_2 \longrightarrow CrO_4^{2-} + IO_4^-$

(d) $Ag + CN^- + O_2 + OH^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- + H_2O$

(e) $B_2Cl_4 + OH^- \longrightarrow BO_2^- + Cl^- + H_2O + H_2$

(f) $C_2H_5OH + MnO_4^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + MnO_2$

87. Un método de obtener fosfina, PH_3, a partir de fósforo elemental, P_4, incluye el calentamiento de P_4 con H_2O. Otro producto es el ácido fosfórico, H_3PO_4. Escriba una ecuación ajustada para esta reacción.

88. Cuando las piritas de hierro, productos de desecho en la minería del carbón, se exponen al aire, su contenido en azufre se oxida a ácido sulfúrico. Esto crea un problema medioambiental conocido como *drenaje ácido de mina*. A continuación se dan dos de las principales reacciones implicadas. Ajuste estas ecuaciones para las reacciones:

(a) $FeS_2(s) + O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H^+$

(b) $FeS_2(s) + Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H^+$

89. Se analiza el contenido en ácido sulfúrico de una muestra de ácido de batería. Una muestra de 1,00 mL pesa 1,239 g. Esta muestra se diluye hasta 250,00 mL y 10,00 mL de este ácido diluido necesitan 32,44 mL de 0,00498 M $Ba(OH)_2$ para su valoración. ¿Cuál es el porcentaje en masa de H_2SO_4 en el ácido de la batería? (Suponga que tienen lugar la ionización y neutralización completas del H_2SO_4.)

90. Un trozo de mármol (suponga que es $CaCO_3$ puro) reacciona con 2,00 L de HCl 2,52 M. Después de disolverse el mármol, se extrae una muestra de 10,00 mL del HCl(aq) restante, se añade un poco de agua y se valora con 24,87 mL de NaOH 0,9987 M. ¿Cuál debe haber sido la masa del trozo de mármol? Discuta la precisión de este método; es decir, ¿con cuántas cifras significativas se puede dar el resultado?

91. La siguiente reacción puede utilizarse en el laboratorio como procedimiento para preparar cantidades pequeñas de Cl_2(g). Si se hace reaccionar una muestra de 62,6 g que tiene 98,5 por ciento en masa de $K_2Cr_2O_7$ con 325 mL de HCl(aq) de densidad 1,15 g/mL y 30,1 por ciento en masa de HCl, ¿cuántos gramos de Cl_2(g) se obtendrían?

$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + Cl^- \longrightarrow Cr^{3+} + H_2O + Cl_2(g)$$
(sin ajustar)

92. *Véase* el Ejemplo 5.10. Suponga que el $KMnO_4$(aq) que se describe en el ejemplo fue estandarizado por reacción con As_2O_3 en vez de hierro. Si se hubiese utilizado en la valoración una muestra de 0,1304 g que tiene 99,96 por ciento en masa de As_2O_3, ¿cuántos mililitros de $KMnO_4$(aq) habrían sido necesarios?

$$As_2O_3 + MnO_4^- + H^+ + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + Mn^{2+}$$
(sin ajustar)

93. Un método nuevo que está siendo desarrollado para el tratamiento de aguas utiliza dióxido de cloro en vez de cloro. Un procedimiento para obtener ClO_2 consiste en hacer pasar Cl_2(g) a través de una disolución concentrada de clorito de sodio; el otro producto que se obtiene es NaCl(aq). Si la reacción tiene un rendimiento de 97 por ciento, ¿qué masa de ClO_2 se produce por galón de $NaClO_2$(aq) 2,0 M tratado por este procedimiento? (1 galón = 3,785 L.)

94. Para valorar hasta el punto de equivalencia una muestra de 0,4324 g de una mezcla de hidróxido de potasio e hidróxido de litio son necesarios 28,28 mL de HCl 0,3520 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de hidróxido de litio?

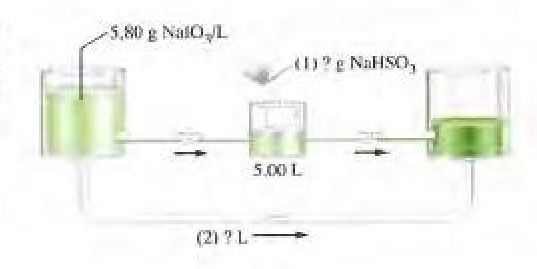
95. El nitrato de Chile es una fuente natural de $NaNO_3$ y también contiene $NaIO_3$. El $NaIO_3$ puede utilizarse como materia prima de yodo. El yodo se obtiene a partir del yodato de sodio por un proceso de dos etapas en medio ácido que se ilustra a continuación en la Figura.

$$IO_3^-(aq) + HSO_3^-(aq) \longrightarrow I^-(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$
(sin ajustar)

$$I^-(aq) + IO_3^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + H_2O(l)$$
(sin ajustar)

Una muestra de 5,00 mL de disolución de $NaIO_3$ que contiene 5,80 g $NaIO_3$/L se trata con la cantidad estequiométrica de $NaHSO_3$ (sin exceso de ningún reactivo). Entonces se añade a

la mezcla de reacción otra cantidad adicional de $NaIO_3$(aq) para producir la segunda reacción. ¿Cuántos gramos de $NaHSO_3$ hacen falta en la primera etapa y qué volumen adicional de la disolución de partida debe añadirse en la segunda etapa?



Problemas de seminario

96. El ciclopentadienuro de sodio, (NaCp), NaC_5H_5, es un agente reductor muy empleado en los laboratorios de química, pero su utilización plantea un problema: el NaCp está contaminado con tetrahidrofurano, (THF), C_4H_8O, que es un disolvente empleado en su obtención. El THF está en forma de $NaCp \cdot (THF)_x$, y es necesario generalmente saber con exactitud la cantidad de $NaCp \cdot (THF)_x$ que hay. Para ello se hace reaccionar una pequeña cantidad de $NaCp \cdot (THF)_x$ con agua,

$$NaCp \cdot (C_4H_8O)_x + H_2O \longrightarrow NaOH(aq) + Cp{-}H + x\, C_4H_8O$$

y a continuación se valora el NaOH(aq) con un ácido estándar. A partir de los datos que se dan a continuación, determine el valor de x en la fórmula $NaCp \cdot (THF)_x$.

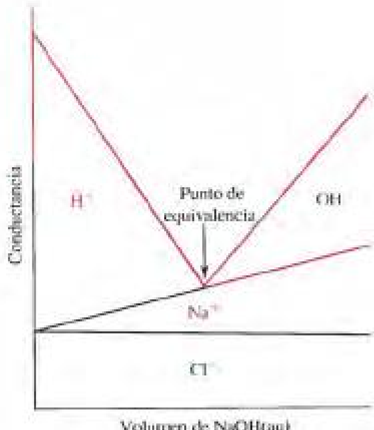
	Experimento 1	Experimento 2
Masa de $NaCp \cdot (THF)_x$	0,242 g	0,199 g
Volumen de HCl 0,1001 M necesario para valorar NaOH(aq)	14,92 mL	11,99 mL

97. El manganeso se obtiene del mineral pirolusita, una forma impura del dióxido de manganeso. Para analizar el contenido de MnO_2 en una pirolusita se utiliza el siguiente procedimiento: se trata una muestra de 0,533 g con 1,651 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2\, H_2O$) en medio ácido. A continuación de esta reacción, el exceso de ácido oxálico se valora con 30,06 mL de $KMnO_4$(aq) 0,1000 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de MnO_2 en el mineral?

$$H_2C_2O_4 + MnO_2 + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O + CO_2 \quad \text{(sin ajustar)}$$

$$H_2C_2O_4 + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O + CO_2 \quad \text{(sin ajustar)}$$

98. Cuando se describieron las reacciones de valoración, se hizo notar que frecuentemente se medía alguna propiedad física de la disolución para detectar el punto de equivalencia. Una posibilidad es medir la conductividad eléctrica. El gráfico muestra cómo varía la conductividad total eléctrica de una disolución según se va añadiendo NaOH(aq) a HCl(aq). Las dos líneas rojas representan las medidas de conductividad. Las dos líneas negras debajo de las rojas dividen el gráfico en cuatro áreas que representan la contribución de cada tipo de ion a la conductividad total de la disolución. La conductividad es alta al comienzo de la valoración, los iones H^+ son los que más contribuyen, los Cl^- tienen una contribución secundaria mientras que los iones Na^+ todavía no contribuyen a la conductividad de la disolución. Hasta que se alcanza el punto de equivalencia, los iones Na^+ reemplazan a los H^+ y la condcutividad disminuye. En el punto de equivalencia donde se unen las dos líneas rojas, se ha anulado la contribución de los iones H^+ y la conductividad se debe por completo a NaCl(aq). Después del punto de equivalencia, la conductividad vuelve a aumentar al acumularse en la disolución un exceso de NaOH. Un requisito importante para obtener líneas rectas en el gráfico es que la disolución valorante [NaOH(aq)] sea mucho más concentrada que la disolución que se va a valorar [HCl(aq)]. De este modo, el volumen total de la disolución cambia poco y se pueden despreciar los efectos de la dilución. Resumiendo las ideas proporcionadas por el gráfico,



(1) los iones difieren en su capacidad intrínseca para conducir la corriente eléctrica (H^+ y OH^- son mucho mejores conductores que Na^+ y Cl^-).
(2) Cuanto mayor es la concentración de un ion, mayor es su contribución a la conductividad de una disolución.
(3) La conductividad de la disolución considerada globalmente es la suma de las conductividades de los iones presentes.
Suponga que las contribuciones de varios iones distintos a la conductividad eléctrica total de una disolución son aproximadamente las siguientes: $H^+ = 350$; $NH_4^+ = 73$; $Ag^+ = 62$; $Na^+ = 50$; $OH^- = 198$; $Cl^- = 76$; $NO_3^- = 71$; $C_2H_3O_2^- = 41$.

Haga un esquema de los gráficos que esperaría obtener para las siguientes valoraciones.

(a) $NaOH(aq)$ valorado con $HNO_3(aq)$
(b) $HC_2H_3O_2(aq)$ valorado con $NaOH(aq)$
(c) $HCl(aq)$ valorado con $AgNO_3(aq)$
(d) $HCl(aq)$ valorado con $NH_3(aq)$



Ejercicios multimedia

99. La animación del **Equilibrio de un ácido débil** (*eCapítulo 5.1*) ilustra las reacciones directa e inversa que tienen lugar. Es importante mantener una imagen mental de este proceso para continuar estudiando diferentes reacciones. Proponga un método para describir cuantitativamente la forma de fracción de la disolución cuando se alcanza el equilibrio.

100. ¿Cuáles son los iones espectador presentes en la película **Reacciones de precipitación** (*eCapítulo 5.2*) después de la formación de cada precipitado? ¿Por qué permanecen estas especies en disolución?

101. La animación **Introducción a ácidos y bases** (*eCapítulo 5.3*) muestra un número relativamente grande de especies que se disocian y se recombinan. **(a)** Utilizando un valor 1,0 g/mL para la densidad del agua, calcule el número de protones producido en una disolución acuosa 0,10 M de HNO_3.
(b) Según su cálculo, ¿cuántos iones deberían aparecer en el campo visual de la animación?

102. En la película **Química de oxidación-reducción del estaño y el zinc** (*eCapítulo 5.4*), **(a)** identifique las especies que se oxidan y se reducen en la reacción. Observe que la reacción comienza inmediatamente pero va disminuyendo su velocidad con el tiempo. **(b)** Considerando las distintas etapas de una reacción de oxidación-reducción, ¿cuál es la causa de la disminución de velocidad de la reacción?
(c) ¿Qué puede cambiarse en los reactivos para acelerar la reacción?

103. Un método adecuado para seguir las concentraciones relativas de las especies ácido y base en disolución es la medida de una magnitud denominada pH. **(a)** En la animación **Valoración ácido-base** (*eCapítulo 5.7*), ¿qué causa el rápido cambio de pH cuando se añade una sola gota de base después de haberse alcanzado el punto de equivalencia? **(b)** Si se duplica la concentración de la base añadida, ¿aproximadamente para qué volumen se alcanzará el punto de equivalencia?

6 Gases

Contenido



Los globos de aire caliente han intrigado a la gente desde hace más de doscientos años, época en que se establecieron las leyes elementales de los gases, que son el fundamento de su funcionamiento.

Un neumático de bicicleta no debe inflarse excesivamente porque podría reventar. Un bote con un aerosol no debe arrojarse a un incinerador. El gas dióxido de carbono que se evapora de un bloque de hielo seco cae hacia el suelo. Un globo lleno de helio se eleva en el aire y lo mismo sucede si se llena con aire caliente. Estas y otras muchas observaciones sobre los gases pueden explicarse con los conceptos que se estudian en este capítulo. Por ejemplo, el comportamiento del neumático de la bicicleta y del bote de aerosol están basados en las relaciones existentes entre las variables presión, temperatura, volumen y cantidad de un gas. La capacidad de elevación de los globos llenos con gases más ligeros que el aire se explica casi por completo si se conocen las densidades de los gases y su variación con las masas molares, la temperatura y la presión. La predicción de las distancias que pueden recorrer las moléculas de un gas y de las velocidades con que se mueven en el seno del aire, requiere saber algo acerca del fenómeno de la difusión.

Para hacer cálculos cuantitativos sobre el comportamiento de los gases, utilizaremos algunas leyes elementales de los gases y una expresión más general denominada ecuación del gas ideal. Para explicar estas leyes, utilizaremos una teoría conocida como la teoría cinético-molecular de los gases. Las ideas que se introducen en este capítulo vuelven a aparecer, en otros contextos, en varios de los capítulos posteriores.

6.1 Propiedades de los gases: presión del gas

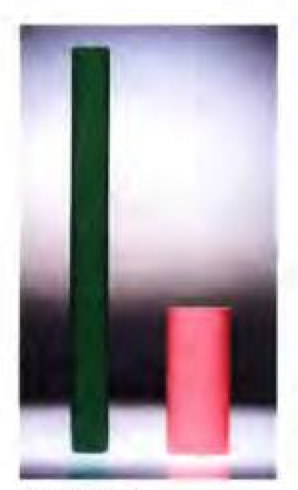
Animación de los movimientos de un gas

Hay varias características de los gases que son familiares para todo el mundo. Los gases se expanden hasta llenar y adoptar las formas de los recipientes que los contienen. Los gases se difunden unos en otros y se mezclan en todas las proporciones. No podemos ver las partículas individuales de un gas, aunque podemos apreciar si la masa de gas tiene color (*véase* la Figura 6.1). Algunos gases son combustibles como el hidrógeno y el metano, mientras que otros son químicamente inertes, como el helio y el neón.

Hay cuatro propiedades que determinan el comportamiento físico de un gas: la cantidad de gas (en moles), su volumen, temperatura y presión. Si conocemos los valores de tres cualesquiera de estas propiedades, podemos generalmente calcular el valor de la cuarta. Para hacer esto podemos utilizar una ecuación matemática llamada ecuación de estado, como veremos más adelante en este capítulo. Hasta cierto punto, ya hemos estudiado las propiedades de cantidad, volumen y temperatura, pero necesitamos estudiar el concepto de presión.



▲ **FIGURA 6.1 Estados gaseosos de tres halógenos (grupo 17)**
El gas amarillo verdoso es $Cl_2(g)$; el gas rojo pardusco es $Br_2(g)$, situado sobre una pequeña porción de bromo líquido; el gas violeta es $I_2(g)$, está en contacto con yodo sólido de color negro grisáceo. La mayor parte de los gases comunes como H_2, O_2, N_2, CO y CO_2, son incoloros.



▲ **FIGURA 6.2**
Ilustración de la presión ejercida por un sólido
Los dos cilindros tienen la misma masa y ejercen la misma fuerza sobre la supercie en que se apoyan ($F = gm$). Sin embargo, el cilindro alto y delgado tiene un área de contacto más pequeña y ejerce una presión mayor ($P = F/A$).

Concepto de presión

Un globo se expande cuando se le infla con aire, pero ¿qué es lo que mantiene al globo en su forma inflada? Una hipótesis aceptable es que las moléculas de un gas están en movimiento constante, chocando frecuentemente unas con otras y con las paredes de sus recipientes. En sus colisiones, las moléculas del gas ejercen una fuerza sobre las paredes del recipiente. Esta fuerza mantiene al globo inflado. Sin embargo, no es fácil medir la fuerza total ejercida por el gas. En vez de pensar en esta fuerza total, vamos a considerar la presión del gas. La **presión** se define como una fuerza por unidad de área, es decir, una fuerza dividida por el área sobre la que se distribuye la fuerza. La Figura 6.2 ilustra la presión ejercida por el sólido.

▶ En el Apéndice B se encuentra un resumen de las magnitudes físicas fundamentales.

En unidades SI, la fuerza se expresa en *newtons* (N) y el área en metros cuadrados (m^2). La correspondiente fuerza por unidad de área, la presión, está en en unidades de N/m^2. Se define un **pascal (Pa)** como una presión de un newton por metro cuadrado. De manera que una presión en pascales viene dada por

$$P(\text{Pa}) = \frac{F(\text{N})}{A(\text{m}^2)} \qquad (6.1)$$

Un pascal es una unidad de presión bastante pequeña y por ello, se utiliza más frecuentemente el **kilopascal (kPa)**. La unidad de presión pascal se llama así en honor de Blaise Pascal (1623-1662), que estudió la presión y su trasmisión a través de líquidos, la base de la hidráulica moderna.



▲ FIGURA 6.3
Concepto de presión de un líquido
Todos los vasos comunicantes de la figura se llenan hasta la misma altura. En consecuencia, las presiones del líquido son las mismas a pesar de las diferencias de forma y volumen de los vasos.

Presión de un líquido

Como no es fácil medir la fuerza total ejercida por las moléculas del gas, también es difícil aplicar la Ecuación (6.1) a los gases. La presión de un gas se mide usualmente de forma *indirecta*, comparándola con la presión de un líquido. La Figura 6.3 ilustra el concepto de la presión de un líquido y sugiere que ésta depende solamente de la altura de la columna del líquido y de su densidad. Para confirmar esta proposición, considere un líquido con densidad d, que se encuentra en un cilindro cuya base tiene un área A y alcanza una altura h.

Ahora considere estos hechos. (1) El peso es una fuerza, y el peso y la masa son proporcionales: $W = g \cdot m$. La masa de un líquido es el producto de su volumen y su densidad: $m = V \cdot d$. El volumen del cilindro es el producto de su altura por el área de su base: $V = h \cdot A$. Utilice estas ideas para obtener la Ecuación (6.2).

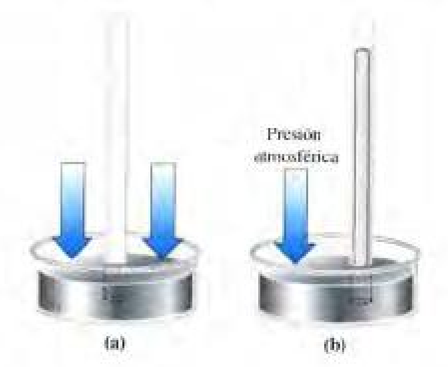
$$P = \frac{F}{A} = \frac{W}{A} = \frac{g \cdot m}{A} = \frac{g \cdot V \cdot d}{A} = \frac{g \cdot h \cdot \cancel{A} \cdot d}{\cancel{A}} = g \cdot h \cdot d \qquad (6.2)$$

Así que, como g es una constante, *la presión del líquido es directamente proporcional a la densidad del líquido y a la altura de la columna del líquido.*

Presión barométrica

En 1643, Evangelista Torricelli construyó el dispositivo representado en la Figura 6.4 para medir la presión ejercida por la atmósfera. Este dispositivo se llama **barómetro**.

Si colocamos verticalmente un tubo *abierto por sus dos extremos* en un recipiente con mercurio (*veáse* la Figura 6.4a), los niveles del mercurio dentro y fuera del tubo coinciden. Para que aparezca la situación de la Figura 6.4b, cerramos el tubo por un extremo, lo llenamos con Hg(l), invertimos el tubo tapando el extremo abierto y lo colocamos verticalmente en el recipiente con Hg(l). Entonces destapamos el extremo inferior en el seno del mercurio. El nivel del mercurio en el tubo desciende hasta una altura determi-



▶ FIGURA 6.4
Medida de la presión atmosférica utilizando un barómetro de mercurio
Las flechas representan la presión ejercida por la atmósfera.
(a) Los niveles del mercurio líquido son iguales dentro y fuera del tubo de extremo abierto. **(b)** En el tubo cerrado por un extremo, se mantiene una columna de mercurio de 760 mm de altura. La presión de la columna de mercurio líquido en su base es igual a la que ejerce la atmósfera. En la zona del tubo por encima de la columna de mercurio no hay aire, solamente trazas de vapor de mercurio.

nada y permanece en este nivel. Algo mantiene al mercurio a una altura mayor dentro del tubo que fuera. Algunos intentaron explicar este fenómeno en función de las fuerzas existentes *dentro* del tubo, pero Torricelli comprendió que estas fuerzas existían *fuera* del tubo.

Cuando el tubo tiene su extremo abierto (Figura 6.4a), la atmósfera ejerce la misma presión sobre la superficie del mercurio, tanto fuera como dentro del tubo. Los niveles del líquido son coincidentes. Dentro del tubo con el extremo cerrado (Figura 6.4b), no hay aire por encima del mercurio (sólo trazas de vapor de mercurio). La atmósfera ejerce una fuerza sobre la superficie del mercurio en la parte exterior del recipiente que se transmite a través del líquido, haciendo que suba una columna de mercurio. Esta columna ejerce una presión hacia abajo que depende de su altura y de la densidad del Hg(l). Para una cierta altura, se igualan la presión en la base de la columna de mercurio y la de la atmósfera. De esta forma, la columna se mantiene.

La altura del mercurio en un barómetro, llamada **presión barométrica**, varía con las condiciones atmosféricas y con la altitud. La **atmósfera estándar (atm)** se define como la presión que ejerce una columna de mercurio con una altura de exactamente 760 mm, cuando la densidad del mercurio es $= 13{,}5951\ g/cm^3$ (0 °C) y la aceleración de la gravedad es exactamente $g = 9{,}80665\ m\ s^{-2}$. Esta definición establece una relación entre dos unidades de presión muy útiles, la atmósfera estándar (atm) y el **milímetro de mercurio (mmHg)**.

$$1\ atm = 760\ mmHg \tag{6.3}$$

La unidad de presión **torr** cuyo símbolo es **Torr**, se estableció en honor de Torricelli, definiéndose exactamente como 1/760 de una atmósfera estándar. De manera que, 1 atm = 760 Torr. Así que podemos utilizar las unidades de presión torr y milímetros de mercurio indistintamente.

El mercurio es un líquido no muy abundante, caro y venenoso. ¿Porqué lo utilizamos en los barómetros y no utilizamos en su lugar agua? Como veremos en el Ejemplo 6.1, un barómetro de agua requeriría una altura de agua extremadamente grande.

EJEMPLO 6.1

Comparación de las presiones de un líquido. ¿Cuál es la altura de una columna de agua que ejerce la misma presión que una columna de mercurio con una altura de 76,0 cm (760 mm)?

Solución

Podemos utilizar la Ecuación (6.2) para expresar la presión de la columna de mercurio de altura conocida y la presión de la columna de agua de altura desconocida. Después podemos igualar estas dos presiones.

$$\text{presión de la columna de Hg} = g \cdot h_{Hg} \cdot d_{Hg} = g \times 76{,}0\ cm \times 13{,}6\ g/cm^3$$

$$\text{presión de la columna de } H_2O = g \cdot h_{H_2O} \cdot d_{H_2O} = g \times h_{H_2O} \times 1{,}00\ g/cm^3$$

$$\not{g} \times h_{H_2O} \times 1{,}00\ g/cm^3 = \not{g} \times 76{,}0\ cm \times 13{,}6\ g/cm^3$$

$$h_{H_2O} = 76{,}0\ cm \times \frac{13{,}6\ g/cm^3}{1{,}00\ g/cm^3} = 1{,}03 = 10^3\ cm = 10{,}3\ m$$

Así vemos que la altura de la columna es inversamente proporcional a la densidad del líquido: para una determinada presión del líquido, cuanto más pequeña sea la densidad mayor será la altura de la columna líquida.

▶ Mientras que la presión atmosférica puede medirse con un barómetro de mercurio de una altura inferior a 1 metro, un barómetro de agua tendría que tener la altura de un edificio de tres plantas.

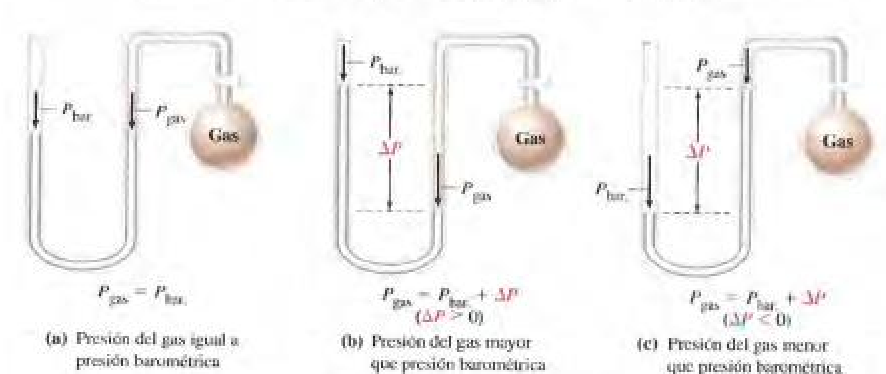
Ejemplo Práctico A: Un barómetro se llena con dietilenglicol ($d = 1{,}118\ g/cm^3$). La altura del líquido resulta ser 9,25 m. ¿Cuál es la presión barométrica (atmosférica) expresada en milímetros de mercurio?

Ejemplo Práctico B: Un barómetro se llena con trietilenglicol. Cuando la presión atmosférica es de 757 mmHg, la altura del líquido resulta ser 7,39 m. ¿Cuál es la densidad del trietilenglicol?

Cuando utilizamos una paja para beber, disminuimos por inhalación la presión del aire sobre el líquido que está dentro de la paja. Entonces la presión atmosférica fuera de la paja empuja el líquido hacia dentro de la boca. Las antiguas bombas de succión manuales para extraer agua, de uso habitual en las zonas rurales hace años, se basan en el mismo principio. El resultado del Ejemplo 6.1 indica, sin embargo, que si se pudiese eliminar todo el aire de una tubería, la presión atmosférica fuera de la tubería no podría elevar el agua a alturas superiores a 10 m. Una bomba de succión es sólo efectiva para pozos poco profundos. Para extraer agua de un pozo profundo, hace falta una bomba mecánica. La fuerza que empuja el agua hacia arriba en la bomba mecánica es mayor que la fuerza de la atmósfera empujando el agua hacia abajo.

Manómetros

Aunque un barómetro de mercurio es indispensable para medir la presión de la atmósfera, rara vez podemos utilizarlo como único instrumento para medir las presiones de otros gases. La dificultad reside en la colocación del barómetro dentro del recipiente del gas cuya presión deseamos medir. Podemos, sin embargo, *comparar* la presión del gas y la presión barométrica con un **manómetro**. La Figura 6.5 ilustra el principio en que se basa un manómetro de rama abierta. Siempre que la presión del gas que se está midiendo y la presión atmosférica (barométrica) sean iguales, las alturas de las columnas del mercurio en las dos ramas del manómetro serán iguales. La diferencia de alturas de las dos ramas implica una diferencia entre la presión del gas y la presión barométrica.



▲ FIGURA 6.5 **Medida de la presión de un gas utilizando un manómetro de rama abierta**
En esta figura y en el Ejemplo 6.2, se describen las relaciones posibles entre la presión barométrica de un gas y la presión del gas que se desea medir.

EJEMPLO 6.2

Utilización de un manómetro para medir la presión de un gas. ¿Cuál es la presión del gas P_{gas}, si las condiciones en la Figura 6.5c son: el manómetro está lleno con mercurio líquido ($d = 13{,}6\ g/cm^3$), la presión barométrica es de 748,2 mmHg; la diferencia entre los niveles del mercurio es 8.6 mmHg?

Solución

Independientemente de si estamos en la situación de la Figura 6.5b o 6.5c, la presión que buscamos es $P_{gas} = P_{bar} + \Delta P$. La diferencia crucial entre las dos situaciones es que en la Figura 6.5b la presión que se mide es mayor que la presión barométrica; ΔP es positivo. En la Figura 6.5c, P_{gas} es menor que la presión barométrica; ΔP es negativo. En la pregunta que se nos ha formu-

lado, ΔP es *negativo*. (Como todas las presiones se expresan en milímetros de mercurio, la densidad del mercurio no interviene en el cálculo.)

$$P_{gas} = P_{bar} + \Delta P = 748{,}2 \text{ mmHg} - 8{,}6 \text{ mmHg} = 739{,}6 \text{ mmHg}$$

Ejemplo Práctico A: Suponga que el nivel del mercurio en el Ejemplo 6.2 es 7,8 mm más alto en la rama abierta a la atmósfera que en la rama cerrada. ¿Cuál sería el valor de P_{gas}?

Ejemplo Práctico B: Suponga que P_{bar} y P_{gas} son las que se indican en el Ejemplo 6.2, pero el manómetro se llena con glicerina líquida (d = 1,26 g/cm^3) en vez de mercurio. ¿Cuál sería la diferencia entre los dos niveles del líquido?

Resumen de las unidades de presión

En la Tabla 6.1 aparecen varias unidades utilizadas para expresar la presión. En el texto emplearemos prioritariamente las tres primeras (mostradas en rojo). Cuando utilizamos las unidades milímetros de mercurio y Torr, sustituimos la altura de una columna de líquido (mercurio) por una presión real. Las unidades mostradas en azul son las recomendadas en el sistema SI. Para entender porqué sus valores tienen la secuencia de números 101325 calculemos la presión ejercida por una columna de mercurio que tiene de altura exactamente 0,76 m (760 mm). Para ello utilizamos la Ecuación (6.2) como sigue

$$P = d \cdot g \cdot h = (1{,}35951 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3})(9{,}80665 \text{ m s}^{-2})(0{,}760000 \text{ m})$$
$$= 1{,}01325 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

La unidad que aparece en este cálculo, kg m^{-1} s^{-2}, es la unidad natural de la presión en el sistema SI, que como ya se ha mencionado se denomina pascal (Pa). Una atmósfera estándar (1 atm) se define en unidades SI como 1,01325 × 10^5 Pa o 101,325 kPa. La unidad bar difiere del kilopascal en un factor de 100. La unidad *milibar* es la más utilizada por los meteorólogos. Aunque se puede elegir libremente entre las unidades de presión de la Tabla 6.1, a veces cuando se hacen cálculos de gases aparecen situaciones que requieren unidades SI. Esto es lo que sucede en el Ejemplo 6.3.

TABLA 6.1 Unidades de presión más frecuentes

Unidad	Equivalencia
Atmósfera (atm)	
Milímetro de mercurio (mmHg)	1 atm = 760 mmHg
Torr (Torr)	= 760 Torr
Newton por metro cuadrado (N/m^2)	= 101.325 N/m^2
Pascal (Pa)	= 101.325 Pa
Kilopascal (kPa)	= 101,325 kPa
Bar (bar)	= 1,01325 bar
Milibar (mb)	= 1013,25 mb

EJEMPLO 6.3

Obtención de una unidad de presión del sistema SI. El cilindro rojo de la Figura 6.2 tiene un diámetro de 4,10 cm y una masa de 1,000 kg. ¿Cuál es la presión, expresada en Torr, que ejerce el cilindro sobre la superficie en que se apoya?

Solución

La expresión que define la presión es $P = F/A$. Se puede calcular fácilmente el área circular de contacto entre el cilindro y la superficie, puesto que se conoce el radio del cilindro, 2,05 cm

(la mitad del diámetro).

$$A = \pi r^2 = 3{,}1416 \times \left[2{,}05 \text{ cm} \times \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right]^2 = 1{,}32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

La fuerza ejercida por el cilindro es su peso, que es $F = W = m \times g$. La masa es 1,000 kg y el valor de g (aceleración de la gravedad) es 9,81 m s^{-2}. El producto de los dos términos es la fuerza en newtons.

$$F = m \times g = 1{,}000 \text{ kg} \times 9{,}81 \text{ m s}^{-2} = 9{,}81 \text{ N}$$

Si se divide la fuerza por el área (en metros cuadrados) se obtiene la presión en pascales.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{9{,}81 \text{ N}}{1{,}32 \times 10^{-3} \text{ m}^2} = 7{,}43 \times 10^3 \text{ Pa}$$

Ahora, utilizando la Tabla 6.1. se puede establecer la relación entre las unidades torr y pascal.

$$P = 7{,}43 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{760 \text{ Torr}}{101{,}325 \text{ Pa}} = 55{,}7 \text{ Torr}$$

Comprobación: Es difícil establecer a primera vista si la presión es demasiado alta o demasiado baja o aproximadamente correcta, pero puede hacerse el siguiente razonamiento: una presión de 55,7 Torr es igual a 55,7 mmHg, luego podemos determinar la masa de mercurio en una columna cilíndrica de 55,7 mm de altura y 2,05 cm de radio. El volumen de esta columna es $V = \pi r^2 h = \pi (2{,}05 \text{ cm})^2 \times 5{,}57 \text{ cm} = 73{,}5 \text{ cm}^3$. La densidad del mercurio es aproximadamente 13,6 g/cm^3. La masa de la columna de mercurio es $73{,}5 \text{ cm}^3 \times 13{,}6 \text{ g/cm}^3 = 1{,}00 \times 10^3 \text{ g} = 1{,}00 \text{ kg}$, que es exactamente la masa del cilindro de acero.

Ejemplo Práctico A: El cilindro verde de la Figura 6.2 tiene un diámetro de 2,60 cm y una masa de 1,000 kg. ¿Cuál es la presión, expresada en Torr, que ejerce el cilindro sobre la superficie en que se apoya?

Ejemplo Práctico B: Se desea incrementar la presión ejercida por el cilindro rojo de masa 1,000 kg del Ejemplo 6.3 hasta 100,0 mb colocando una pesa en su parte superior. ¿Qué masa debe tener esta pesa? ¿Es necesario que el área de la sección de la pesa coincida con la del cilindro? Razone su respuesta.

6.2 Las leyes elementales de los gases

En esta sección estudiamos relaciones entre la presión, el volumen, la temperatura y la cantidad de gas. Concretamente, veremos cómo dependen entre sí cada par de variables cuando se mantienen constantes las dos restantes. En su conjunto nos referiremos a estas relaciones como leyes elementales de los gases. Estas leyes pueden utilizarse para resolver problemas, pero probablemente preferirá utilizar la ecuación que obtendremos en la siguiente sección: la ecuación de los gases ideales. Puede que la principal utilidad de las leyes elementales de los gases sea la consolidación del entendimiento cualitativo del comportamiento de los gases.

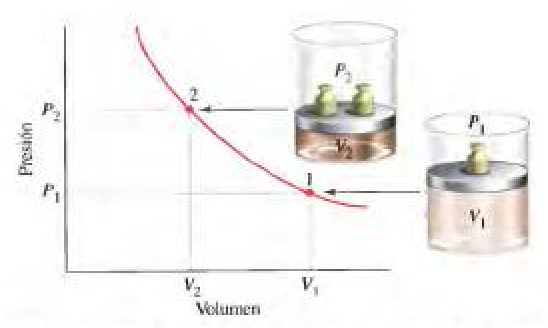
Ley de Boyle

En 1662, cuando trabajaba con aire, Robert Boyle descubrió la primera de las leyes elementales de los gases, la que ahora conocemos como **ley de Boyle**.

Para una cierta cantidad de un gas a una temperatura constante, el volumen del gas es inversamente proporcional a su presión. (6.4)



Considere el gas de la Figura 6.6. El gas está contenido dentro de un cilindro que se cierra mediante un pistón "sin peso" que se mueve libremente. La presión del gas depende del peso total colocado encima del pistón. Este peso (una fuerza) dividido por el área



▲ **FIGURA 6.6 Relación entre el volumen y la presión de un gas. Ley de Boyle**
Cuando se mantienen constantes la temperatura y la cantidad de un gas, el volumen del gas es inversamente proporcional a la presión: si se duplica la presión del gas, el volumen se reduce hasta la mitad del valor inicial.

del pistón, nos da la presión del gas. Si se duplica el peso colocado sobre el pistón, se *duplica* la presión del gas y el volumen del gas disminuye hasta hacerse la *mitad* del valor inicial. Si la presión del gas se triplica, el volumen disminuye hasta un *tercio*. Por otra parte, si la presión se reduce a la *mitad* el volumen se *duplica*, y así sucesivamente. Matemáticamente se puede expresar esta relación inversa entre presión y volumen como

$$P \propto \frac{1}{V} \quad \text{o} \quad PV = a \ (a \text{ constante}) \tag{6.5}$$

Cuando se reemplaza el símbolo de proporcionalidad ($\propto$) por un signo igual y una constante de proporcionalidad, se ve que el producto de la presión y el volumen de una cantidad fija de gas a una temperatura dada es una constante (a). El valor de a depende de la cantidad de gas y de la temperatura. El gráfico de la Figura 6.6 corresponde a $PV = a$. La curva es una hipérbola.

EJEMPLO 6.4

Relación entre el volumen y la presión de un gas. Ley de Boyle. El volumen del depósito grande, cerrado y de forma irregular representado en la Figura 6.7 se determinó como sigue. Primero se hizo el vacío en el depósito y después se conectó a una botella de gases de 50,0 L conteniendo nitrógeno a presión. La presión del gas en la botella, que originalmente era de 21,5 atm, se redujo a 1,55 atm después de conectarlo al depósito. ¿Cuál es el volumen del depósito?



▲ **FIGURA 6.7 Una aplicación de la ley de Boyle. Ilustración del Ejemplo 6.4**
El volumen final es el volumen de la botella de gases más el volumen del depósito. La temperatura y cantidad del gas permanecen constantes cuando la botella se conecta al depósito, pero la presión disminuye desde 21,5 atm (presión inicial) hasta 1,55 atm.

Solución

Una manera de resolver este problema es escribiendo la Ecuación (6.5) dos veces: para las condiciones iniciales (i) y para las condiciones finales (f).

$$P_iV_i = a = P_fV_f$$

Ahora despejamos el volumen final, V_f.

$$V_f = V_i \times \frac{P_i}{P_f} = 50{,}0\text{ L} \times \frac{21{,}5\text{ atm}}{1{,}55\text{ atm}} = 694\text{ L}$$

De este volumen, 50,0 L corresponden a la botella. El volumen del depósito es 694 L − 50,0 L = 644 L.

Comprobación: Razonando cualitativamente a partir de la ley de Boyle, es de esperar un gran aumento del volumen al disminuir la presión del gas y expandirse éste en el depósito. El volumen final del gas (694 L) debe ser mayor que el volumen inicial (50,0 L).

Ejemplo Práctico A: Un cilindro como el de la Figura 6.6 contiene un gas a una presión de 5,25 atm. Cuando se permite que el gas se expanda hasta un volumen final de 12,5 L, la presión baja hasta 1,85 atm. ¿Cuál era el volumen ocupado originalmente por el gas?

Ejemplo Práctico B: Se expanden 1,50 L de un gas inicialmente a una presión de 2,25 atm hasta un volumen final de 8,10 L. ¿Cuál es la presión final del gas expresada en milímetros de mercurio?



Charles experimentó con los primeros globos de hidrógeno, parecidos al que vemos en la fotografía, aunque más pequeños. Charles inventó la mayoría de los dispositivos de los globos modernos, como la cesta que se suspende y la válvula para liberar el exceso de gas.

Ley de Charles

La relación entre el volumen y la temperatura del gas fue descubierta por el físico francés Jacques Charles en 1787 y de manera independiente por Joseph Louis Gay-Lussac, que la publicó en 1802.

La Figura 6.8 muestra una cierta cantidad de gas encerrada en un cilindro. La presión se mantiene constante a 1 atm mientras que se modifica la temperatura. El volumen del gas aumenta cuando aumenta la temperatura o disminuye si la temperatura desciende. La relación es lineal (una línea recta). La Figura 6.8 muestra la dependencia lineal del volumen con la temperatura para tres gases con diferentes condiciones iniciales. Las líneas de la figura tienen un punto en común que es su intersección con el eje de la temperatura. Todos los volúmenes del gas alcanzan un valor cero a una misma temperatura, aunque difieren entre sí a otras temperaturas. La temperatura a la que este volumen de un gas *hipotético* se hace cero es el cero absoluto de temperatura*: −273,15 °C en la escala Celsius o 0 K en la escala **absoluta** o escala **Kelvin**.

$$T(\text{K}) = t(°\text{C}) + 273{,}15 \qquad (6.6)$$

▶ Las ideas de Charles sobre el efecto de la temperatura en el volumen de un gas estuvieron probablemente influenciadas por su pasión por los globos de aire caliente, una moda popular a finales del siglo XVIII.

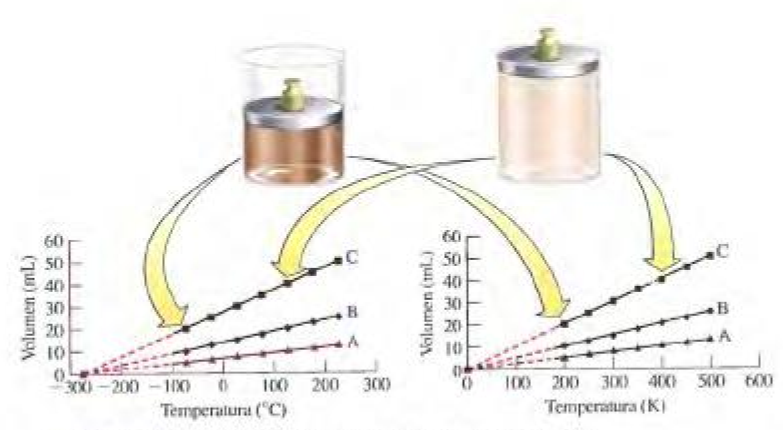
Por tanto, a partir de un volumen cero a 0 K, el volumen del gas es directamente proporcional a la temperatura. El enunciado de la **ley de Charles** es entonces

El volumen de una cantidad fija de un gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura (absoluta) Kelvin. (6.7)

Mediante ecuaciones matemáticas,

$$V \propto T \quad \text{o} \quad V = bT \text{ (donde } b \text{ es una constante)} \qquad (6.8)$$

* Todos los gases condensan a líquidos o sólidos antes de que su temperatura se acerque al cero absoluto. Por otra parte, cuando hablamos del volumen de un gas, queremos decir el volumen libre que hay entre las moléculas, y no el volumen de las moléculas en sí mismas. Es decir, el gas al que nos referimos es un gas *hipotético*, es un gas cuyas moléculas tienen masa pero no volumen y que no se condensa a un líquido o sólido.



▲ **FIGURA 6.8 El volumen de un gas en función de la temperatura**
El volumen se representa frente a la temperatura en dos escalas distintas, Celsius y Kelvin. Los gases A, B y C se muestran en tres condiciones iniciales distintas, todas ellas a 1 atm. El gas C, por ejemplo, comienza a 500 K (227 °C) y 50 mL. Cuando desciende la temperatura, el volumen disminuye como predice la ley de Charles. Así a 250 K (–23 °C), que es la mitad de la temperatura inicial, 500 K, el volumen se ha hecho la mitad del volumen inicial de 50 mL; es decir, 25 mL. Aunque la relación entre el volumen y la temperatura es lineal tanto para la escala Celsius como para la Kelvin, el volumen es directamente proporcional a la temperatura solamente para la escala Kelvin.

El valor de la constante b depende de la cantidad de gas y de la presión y *no* depende del gas que se considere.

A partir de la Expresión (6.7) o de la (6.8), vemos que si se duplica la temperatura Kelvin de un gas, su volumen se duplica. Si se reduce la temperatura a la mitad (por ejemplo de 300 a 150 K), el volumen se reduce a la mitad, y así sucesivamente. No es difícil comprender que la temperatura utilizada en la Ecuación (6.8) debe estar expresada en la escala Kelvin. Ciertamente, no esperamos que un aumento de la temperatura de un gas de 1 a 2 °C o de 1 a 2 °F (en ambos casos aparentemente la temperatura se duplica) haga que el volumen del gas se duplique.

EJEMPLO 6.5

Relación entre el volumen y la temperatura de un gas. Ley de Charles. Un globo se hincha hasta un volumen de 2,50 L en una habitación caliente (24 °C). Entonces se saca el globo fuera en un día muy frío de invierno (–25 °C). Suponga que tanto la cantidad de aire en el globo como su presión permanecen constantes. ¿Cuál será el volumen del globo cuando esté fuera?

Solución

Como en el Ejemplo 6.4, escriba la Ecuación (6.8) dos veces: una para las condiciones iniciales (i) y otra para las finales (f). Al hacer esto, reordene primero la ecuación y despeje b, es decir, $b = V/T$.

$$\frac{V_i}{T_i} = b = \frac{V_f}{T_f}$$

Ahora despejamos en esta ecuación V_f, sin olvidar pasar la temperatura a la escala Kelvin, es decir, $T_i = 24\ ^\circ\text{C} + 273 = 297\ \text{K}$, y $T_f = -25\ ^\circ\text{C} + 273 = 248\ \text{K}$.

$$V_f = V_i \times \frac{T_f}{T_i} = 2{,}50\ \text{L} \times \frac{248\ \text{K}}{297\ \text{K}} = 2{,}09\ \text{L}$$

Comprobación: Haciendo razonamientos cualitativos a partir de la ley de Charles, si la temperatura del gas se *reduce*, es de esperar que su volumen *disminuya*; por tanto V_f debe ser menor que V_i.

Ejemplo Práctico A: Un gas a 25 °C y 0,987 atm de presión está confinado en un cilindro provisto de un pistón. Cuando se calienta el cilindro, el volumen del gas se expande desde 0,250 L hasta 1,65 L. ¿Cuál es la nueva temperatura del gas, si se supone la presión constante?

Ejemplo Práctico B: ¿Hasta qué temperatura deben calentarse 50,5 mL de N_2 gas a 33,4 °C y 1,00 atm de presión para que se produzca el mismo cambio porcentual del volumen observado cuando 35,0 mL de O_2 gas a 1,00 atm de presión se calientan desde −13,5 °C a 25,0 °C?



Amedeo Avogadro (1776-1856), un científico precursor en su época
Los contemporáneos de este científico no entendieron la hipótesis de Avogadro ni sus consecuencias, pero Stanislao Cannizaro (1826-1910) difundió eficazmente estas ideas unos cincuenta años más tarde.

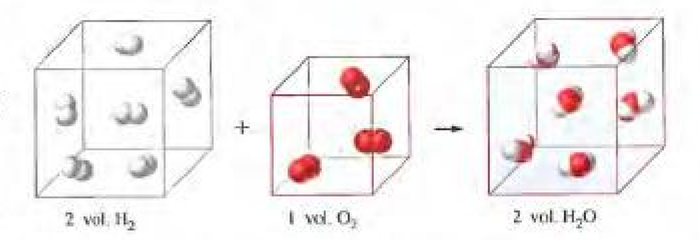
Condiciones estándar de temperatura y presión

Como las propiedades del gas dependen de la temperatura y la presión, a veces resulta útil escoger condiciones estándar de temperatura y presión. Esto es especialmente cierto cuando comparamos unos gases con otros. La temperatura estándar para los gases se toma como 0 °C = 273,15 K y la presión estándar como 1 atm = 760 mmHg, exactamente*.

Ley de Avogadro

En 1808, Gay-Lussac publicó que los gases reaccionan entre sí combinándose y obteniéndose volúmenes en proporción a números enteros pequeños. Se propuso la explicación que volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de átomos. Dalton no estaba de acuerdo con esta explicación. Él creía que la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno era $H(g) + O(g) \longrightarrow HO(g)$, según lo cual los volúmenes combinados deberían haber estado en la proporción 1:1:1, y no en la proporción 2:1:2, que era la observada.

En 1811, Amedeo Avogadro resolvió este dilema proponiendo no solamente la hipótesis "volúmenes iguales-números iguales", sino también que las moléculas de un gas pueden dividirse a la mitad cuando reaccionan. Utilizando la terminología moderna, diríamos que las moléculas de O_2 se separan en átomos y después se combinan con moléculas de H_2 para formar moléculas de H_2O. De esta manera, solamente se necesita la mitad de volumen de oxígeno que de hidrógeno. Un esquema del razonamiento de Avogadro se da en la Figura 6.9.



▶ **FIGURA 6.9 Formación de agua. Observación real e hipótesis de Avogadro**
En la reacción $2\,H_2(g) + 1\,O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$, se necesitan la mitad de moléculas de O_2 que de H_2. Si volúmenes iguales de gases contienen números iguales de moléculas, el volumen de $O_2(g)$ es la mitad del de $H_2(g)$. La razón de combinación expresada en volúmenes es 2:1:2.

* Nota de las traductoras. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda utilizar la presión estándar de 1 bar. Como los autores del texto explican en la nota a pie de página de la Sección 7.8, la pequeña diferencia existente entre 1 bar y 1 atm (1 atm = 1,01325 bar), justifica la utilización de 1 atm como presión estándar.

La hipótesis de Avogadro de "volúmenes iguales-números iguales" puede enunciarse de dos maneras.

▶ La hipótesis de Avogadro y los enunciados que de ella se deducen son aplicables *solamente a los gases*. No hay relaciones similares para los líquidos o los sólidos.

1. Volúmenes iguales de gases distintos, comparados en las mismas condiciones de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas.
2. Números iguales de moléculas de gases distintos, comparados en las mismas condiciones de temperatura y presión, ocupan volúmenes iguales.

A partir de la **hipótesis de Avogadro** se deduce otra relación, conocida como **ley de Avogadro**, cuyo enunciado es como sigue

A una temperatura y presión dadas, el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de gas. (6.9)

Si el número de moles de gas (n) se duplica, el volumen se duplica, y así sucesivamente. Una expresión matemática de este hecho es

$$V \propto n \quad \text{y} \quad V = c \cdot n$$

El número de moléculas contenidas en condiciones estándar en 22.4 L de un gas es $6{,}02 \times 10^{23}$, es decir *1 mol*.

$$1 \text{ mol de gas} = 22{,}4 \text{ L de gas (en condiciones estándar)} \qquad (6.10)$$

La Figura 6.10 le ayudará a visualizar 22,4 L de un gas.



▲ FIGURA 6.10 **Visualización del volumen molar de un gas**
El cubo de madera tiene el mismo volumen que un gas en condiciones estándar: 22.4 L. En cambio, los volúmenes de la pelotas son: baloncesto, 7,5 L; fútbol, 6,0 L; rugby, 4,4 L.

EJEMPLO 6.6

Utilización del volumen molar de un gas en condiciones estándar como factor de conversión. ¿Cuál es la masa de 1,00 L, medido en condiciones estándar, del gas ciclopropano, C_3H_6, utilizado como anestésico?

Solución

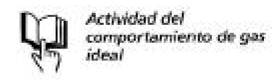
La Expresión (6.10) permite convertir directamente el volumen en condiciones estándar a número de moles de gas. Para la conversión de moles de gas a masa del gas se necesita la masa molar.

$$? \text{ g } C_3H_6 = 1{,}00 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol } C_3H_6}{22{,}4 \text{ L}} \times \frac{42{,}08 \text{ g } C_3H_6}{1 \text{ mol } C_3H_6} = 1{,}88 \text{ g } C_3H_6$$

Ejemplo Práctico A: El propano a presión, C_3H_8, utilizado en las barbacoas se almacena en estado líquido. El líquido se transforma en un gas cuando disminuye la presión. Una bombona de propano se abre y salen 30,0 L de gas en condiciones estándar. ¿Qué masa de gas salió de la bombona?

Ejemplo Práctico B: Una muestra de 128 g de dióxido de carbono sólido ("hielo seco") sublima, es decir, se evapora sin fundir previamente, dando $CO_2(g)$. ¿Qué volumen, medido en condiciones estándar y expresado en litros, ocupa este gas?

▶ Si un gas *no* está en condiciones estándar, el cálculo de la cantidad del gas a partir de su volumen se realiza mejor utilizando la ecuación de los gases ideales (Sección 6.3).



6.3 Combinación de las leyes de los gases: ecuación de los gases ideales y ecuación general de los gases

Cada una de las leyes elementales de los gases describe el efecto sobre el volumen del gas de la modificación de una variable mientras se mantienen constantes las otras dos.

1. La ley de Boyle describe el efecto de la presión $V \propto 1/P$.
2. La ley de Charles describe el efecto de la temperatura $V \propto T$.
3. La ley de Avogadro describe el efecto de la cantidad de gas $V \propto n$.

Estas tres leyes pueden combinarse en una única ecuación, **la ecuación de los gases ideales**, que incluya las cuatro variables del gas: volumen, presión, temperatura y cantidad de gas.

Ecuación de los gases ideales

De las tres leyes elementales de los gases se deduce que el volumen del gas debería ser *directamente* proporcional a la cantidad de gas, *directamente* proporcional a la temperarura Kelvin e *inversamente* proporcional a la presión, es decir

$$V \propto \frac{nT}{P} \quad \text{y} \quad V = \frac{RnT}{P}$$

$$PV = nRT \tag{6.11}$$

▶ La ecuación de los gases ideales.

Cuatro valores de *R* frecuentemente utilizados

$0{,}082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$62{,}364 \text{ L Torr mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$8{,}3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Un gas cuyo comportamiento obedezca esta ecuación de los gases ideales se denomina **gas ideal** o **gas perfecto**. Antes de utilizar la Ecuación (6.11) necesitamos un valor numérico para ***R***, que es la denominada **constante de los gases**. Las maneras más sencillas de obtener este valor es sustituyendo el volumen molar de un gas ideal en condiciones estándar en la Ecuación (6.11). Sin embargo, el valor de R dependerá de las unidades utilizada para expresar la presión y el volumen. Con un volumen molar de 22,4140 L y la presión en atmósferas se obtiene

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22{,}4140 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273{,}15 \text{ K}} = 0{,}082057 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} = 0{,}082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Reúna la información SUMINISTRADA

↓

Utilice factores de conversión para expresar los datos en las unidades adecuadas, por ejemplo, pase la masa (g) a mol para utilizar R en atm L mol^{-1} K^{-1}.

↓

Identifique la variable que desea obtener.

↓

Reordene la ECUACIÓN DE LOS GASES IDEALES despejando la variable deseada. Las cuatro posibilidades son:

$$P = \frac{nRT}{V}, \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$T = \frac{PV}{nR}, \quad n = \frac{PV}{RT}$$

↓

Escriba las unidades a lo largo del cálculo.

Esto le permite comprobar su resultado.

▲ Aplicación de la ecuación de los gases ideales

Si utilizamos las unidades SI de m^3 para el volumen y Pa para la presión, se obtiene

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101.325 \text{ Pa} \times 2{,}24140 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273{,}15 \text{ K}} = 8{,}3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Las unidades m^3 Pa mol^{-1} K^{-1} tienen también otro significado. El pascal tiene unidades kg m^{-1} s^{-2}, de manera que las unidades m^3 Pa se transforman en kg m^2 s^{-2}, que es la unidad SI para la energía, el julio. Por tanto R tiene el valor

$$R = 8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Este valor de R será el que más utilicemos cuando consideremos la energía implicada en la expansión y compresión de un gas.

En el margen de la Ecuación (6.11) se dan cuatro valores frecuentemente utilizados de la constante de los gases, en los ejemplos prácticos que acompañan a los Ejemplos 6.7 y 6.8 y en otros ejemplos prácticos de este capítulo tendrá la oportunidad de utilizar estos valores. Sin embargo, utilizaremos $R = 0{,}082057$ atm L mol^{-1} K^{-1} en los ejemplos propiamente dichos para ayudarle a familiarizarse con este valor de R. Como rara vez estará justificado el mantener a lo largo de un cálculo todas las cifras significativas que aparecen en el valor de R, generalmente su valor numérico será redondeado a 0,08206 o incluso 0,0821.

En los Ejemplos 6.7 y 6.8, como ayuda para organizar los datos, se dan en primer lugar las magnitudes que se conocen y después las que no se conocen. Cuando esté más familiarizado con la ecuación de los gases ideales, será capaz de saltarse este paso y sustituir directamente en la ecuación. Una comprobación útil del resultado obtenido consiste en asegurarse de que las unidades se cancelan adecuadamente. La estatregia general se ilustra en el diagrama del margen.

EJEMPLO 6.7

Cálculo del volumen de un gas utilizando la ecuación de los gases ideales. ¿Cuál es el volumen ocupado por 13,7 g de $Cl_2(g)$ a 45 °C y 745 mmHg?

Solución

$$P = 745 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = \frac{745}{760} \text{ atm} = 0{,}980 \text{ atm}$$

$$V = ?$$

$$n = 13{,}7 \text{ g Cl}_2 \times \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{70{,}91 \text{ g Cl}_2} = 0{,}193 \text{ mol Cl}_2$$

$$R = 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 45 \text{ °C} + 273 = 318 \text{ K}$$

Divida ambos lados de la ecuación de los gases ideales por P y despeje V.

$$\frac{PV}{P} = \frac{nRT}{P} \quad \text{y} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0{,}193 \text{ mol} \times 0{,}08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 318 \text{ K}}{0{,}980 \text{ atm}} = 5{,}14 \text{ L}$$

Comprobación: Observe que en la expresión anterior se cancelan las unidades excepto L. Esta es la unidad de volumen.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuál es el volumen ocupado por 20,2 g de $NH_3(g)$ a –25 °C y 752 mmHg?

Ejemplo Práctico B: Una muestra de 13,7 g de Cl_2 está encerrada en un recipiente de 7,50 L ¿A qué temperatura ejercerá el gas una presión de 745 mmHg?

RECUERDE ▶ que cuando compruebe que las unidades se cancelan, una unidad como mol^{-1} es lo mismo que 1/mol. Así, mol × mol^{-1} = 1, y K × K^{-1} = 1

EJEMPLO 6.8

Cálculo de la cantidad de un gas utilizando la ecuación de los gases ideales. ¿Cuál es la presión que ejercen $1{,}00 \times 10^{20}$ moléculas de N_2 confinadas en un volumen de 305 mL a 175 °C?

Solución

Antes de utilizar la ecuación de los gases ideales debemos convertir el número de moléculas a número de moles, los mililitros a litros y los grados Celsius a Kelvin. Después de reordenar la ecuación de los gases ideales en la forma $P = nRT/V$, se pueden introducir en la ecuación los datos adecuados y pasar a resolverla.

$$P = ?$$

$$V = 305 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0{,}305 \text{ L}$$

$$n = 1{,}00 \times 10^{20} \text{ moléculas de } N_2 \times \frac{1 \text{ mol } N_2}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ moléculas de } N_2} = 0{,}000166 \text{ mol } N_2$$

$$R = 0{,}8206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 175 \text{ °C} + 273 = 448 \text{ K}$$

$$P = nRT/V = \frac{0{,}000166 \text{ mol} \times 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 448 \text{ K}}{0{,}305 \text{ L}} = 0{,}0200 \text{ atm}$$

Comprobación: Se observa de nuevo que después de cancelar las unidades en la expresión anterior, quedan sólo las unidades deseadas, unidades de presión.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos moles de He(g) hay en un depósito de 5,00 L lleno de helio a 10,5 atm de presión y a 30,0 °C?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuántas moléculas de N_2 (g) quedan en un sistema de ultra-alto vacío con un volumen de 3,45 m^3 cuando la presión se reduce a $6{,}67 \times 10^{-7}$ Pa a 25°C?

Ecuación general de los gases ideales

En los Ejemplos 6.7 y 6.8 utilizamos la ecuación de los gases ideales para un *sólo* conjunto de condiciones (P, V, n, T). A veces se describe un gas de dos formas diferentes, es decir, con *dos* conjuntos de condiciones. Entonces tenemos que utilizar la ecuación de los gases ideales *dos* veces, para unas condiciones iniciales y para unas condiciones finales, es decir,

(i) *Condiciones iniciales*	(f) *Condiciones finales*
$P_iV_i = n_iRT_i$	$P_fV_f = n_fRT_f$
$R = \dfrac{P_iV_i}{n_iT_i}$	$R = \dfrac{P_fV_f}{n_fT_f}$

Estas dos expresiones son iguales entre sí porque cada una de ellas es igual a R.

$$\frac{P_iV_i}{n_iT_i} = \frac{P_fV_f}{n_fT_f} \tag{6.12}$$

La Expresión (6.12) se llama **ecuación general de los gases**. La utilizamos a menudo cuando se mantienen constantes una o dos de las propiedades del gas y podemos simplificar la ecuación eliminando estas constantes. Por ejemplo, si una masa de gas constante se somete a cambios de temperatura, presión y volumen, se obtiene

$$P_iV_i/T_i = \frac{P_fV_f}{T_f}$$



(a) Baño de hielo

Al manómetro
Termómetro
Calentador
1,00 L
$O_2(g)$
$P = ?$

(b) Agua hirviendo

▲ **FIGURA 6.11**
La presión de un gas en función de la temperatura. Representación del Ejemplo 6.9
El volumen y cantidad del gas se mantienen constantes. **(a)** 1,00 L $O_2(g)$ en condiciones estándar; **(b)** 1,00 L $O_2(g)$ a 100 °C.

donde se han cancelado n_i y n_f porque son iguales (masa constante). Esta ecución se denomina a veces *ley combinada de los gases*. En el Ejemplo 6.9, se mantienen constantes tanto el volumen como la masa, en cuyo caso se establece una sencilla relación entre la presión y la temperatura del gas, conocida como *ley de Amontón*: la presión de una cantidad constante de gas confinada en un determinado volumen es directamente proporcional a la temperatura Kelvin.

EJEMPLO 6.9

Utilización de la ecuación general de los gases. En la Figura 6.11 se representa un matraz de 1,00 L, lleno de $O_2(g)$, que se encuentra inicialmente en condiciones estándar y finalmente a 100 °C. ¿Cuál es la presión a 100 °C?

Solución

Identifique los términos de la ecuación general de los gases que permanecen constantes. Cancele estos términos y resuelva la ecuación resultante. En este caso se mantienen constantes la cantidad de $O_2(g)$ ($n_i = n_f$) y el volumen ($V_i = V_f$)

$$\frac{P_iV_i}{n_iT_i} = \frac{P_fV_f}{n_fT_f} \quad \text{y} \quad \frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad \text{y} \quad P_f = P_i \times \frac{T_f}{T_i}$$

Como P_i es la presión estándar = 1,00 atm.

$$P_f = 1{,}00 \text{ atm} \times \frac{(100 + 273) \text{ K}}{273 \text{ K}} = 1{,}00 \text{ atm} \times \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} = 1{,}37 \text{ atm}$$

Comprobación: Podemos basar nuestra comprobación en el conocimiento intuitivo de lo que sucede cuando se calienta un gas en un recipiente cerrado: la presión del gas aumenta (posiblemente hasta el punto de reventar el recipiente). Si por error se hubiese utilizado la relación de temperaturas 273 K/373 K, se hubiese obtenido una presión final inferior a 1,00 atm, un resultado imposible.

Ejemplo Práctico A: Una muestra de 1,00 mL de $N_2(g)$ a 36,2 °C y 2,14 atm se calienta hasta 37,8 °C y la presión se reduce hasta 1,02 atm ¿Qué volumen ocupa el gas a esta temperatura y presión?

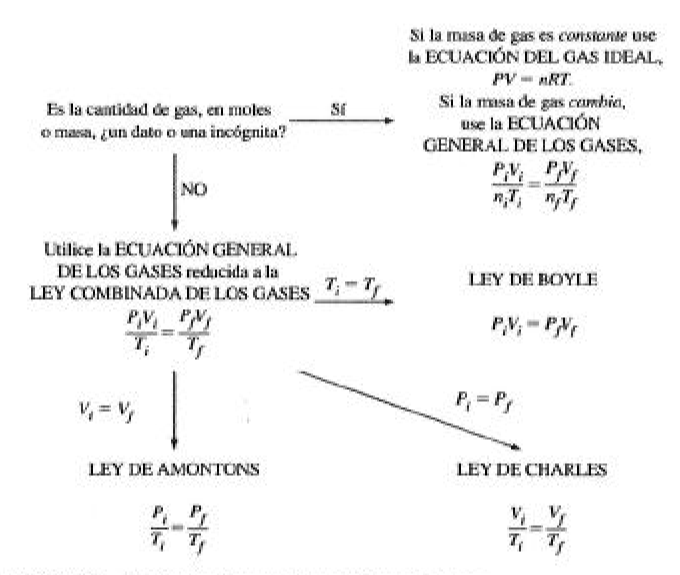
Ejemplo Práctico B: Suponga que en la Figura 6.11 deseamos que la presión se mantenga constante en 1,00 atm cuando el $O_2(g)$ se calienta hasta 100 °C. ¿Qué masa de $O_2(g)$ debemos dejar salir del matraz?

Utilización de las leyes de los gases

Cuando un estudiante afronta un problema de gases, se suele preguntar qué ecuación de los gases se debe usar. Los problemas de leyes de gases suelen poder resolverse por más de un camino. Si se prefiere una recomendación verbal breve, se puede proceder de la siguiente manera. Cuando un problema implica una comparación de dos gases o de dos estados (inicial y final) de un mismo gas, se puede utilizar la ecuación general de los gases, Ecuación (6.12) después de eliminar los términos (n, P, T, V) que permanezcan constantes. En otro caso, utilice la ecuación de los gases ideales, Ecuación (6.11). Si prefiere una estrategia para resolver el problema en forma de diagrama, la Figura (6.12) le será de gran ayuda. La etapa clave de este diagrama es determinar si la cantidad de gas (en masa o moles) es un dato o una incógnita del problema.

6.4 Aplicaciones de la ecuación de los gases ideales

Aunque la ecuación de los gases ideales puede utilizarse siempre como se introdujo en la Ecuación (6.11), le resultará útil para algunas aplicaciones escribir la ecuación en forma un poco distinta. En esta sección veremos dos de estas aplicaciones: la determinación de masas molares y de densidades de gases.



▲ **FIGURA 6.12 Resolución de un problema de leyes de gases**

Determinación de la masa molar

Si conocemos el volumen ocupado por un gas a una cierta temperatura y presión, podemos despejar de la ecuación de los gases ideales la cantidad de gas expresada en moles. Como el número de moles del gas (n) es igual a la masa del gas (m) dividida por la masa molar (M), si conocemos la masa y número de moles del gas, podemos despejar de la expresión $n = m/M$, la masa molar, M. Otra alternativa es hacer la sustitución $n = m/M$ directamente en la ecuación de los gases ideales.

$$PV = \frac{mRT}{M} \qquad (6.13)$$

Utilizamos la Ecuación (6.13) para obtener una masa molar en el Ejemplo 6.10, pero observe que esta ecuación puede también utilizarse cuando se conozca la masa molar del gas y se desee obtener la masa de una determinada muestra de gas.

EJEMPLO 6.10

Determinación de una masa molar utilizando la ecuación de los gases ideales. El propileno es un producto químico importante, que ocupa aproximadamente la novena posición entre los productos químicos más fabricados. Se utiliza en la síntesis de otros productos orgánicos y en la obtención de plásticos (polipropileno). Un recipiente de vidrio pesa 40,1305 g limpio, seco y hecho el vacío; 138,2410 g cuando se llena con agua a 25,0 °C (densidad del agua = 0,9970 g/mL); y 40,2959 g cuando se llena con gas propileno a 740,3 mmHg y 24,0 °C. ¿Cuál es la masa molar del propileno?

Solución

Nuestra primera tarea es obtener el volumen del recipiente de vidrio y, por consiguiente, el volumen del gas.

$$\text{masa de agua necesaria para llenar el recipiente} = 138{,}2410 \text{ g} - 40{,}1305 \text{ g} = 98{,}1105 \text{ g}$$

$$\text{volumen del agua (volumen del recipiente)} = 98{,}1105 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mL } H_2O}{0{,}9970 \text{ g } H_2O}$$

$$= 98{,}41 \text{ mL} = 0{,}09841 \text{ L}$$

Ahora hacemos una lista de los valores de las otras variables, comenzando por la masa del gas, valores que obtenemos por diferencia.

$$\text{masa del gas} = 40{,}2959 \text{ g} - 40{,}1305 \text{ g} = 0{,}1654 \text{ g}$$

$$\text{temperatura} = 24{,}0 \text{ °C} + 273{,}15 = 297{,}2 \text{ K}$$

$$\text{presión} = 740{,}3 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0{,}9741 \text{ atm}$$

Finalmente, sustituimos en la ecuación que se obtiene al despejar M de la Ecuación (6.13).

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0{,}1654 \text{ g} \times 0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 297{,}2 \text{ K}}{0{,}9741 \text{ atm} \times 0{,}09841 \text{ L}}$$

$$= 42{,}08 \text{ g/mol}$$

Comprobación: Después de cancelar unidades, nos encontramos con g y mol^{-1}, La unidad g mol^{-1} o g/mol es la unidad de la masa molar, la magnitud que deseamos obtener.

Ejemplo Práctico A: El mismo recipiente de vidrio del Ejemplo 6.10 se llena con un gas desconocido a 772 mmHg y 22,4 °C. El recipiente lleno con este gas pesa 40,4868 g ¿Cuál es la masa molar del gas?

Ejemplo Práctico B: Una muestra de 1,27 g de un óxido de nitrógeno, que puede ser NO o N_2O, ocupa un volumen de 1,07 L a 25 °C y 737 mmHg. ¿De qué óxido se trata?

Considere ahora que deseamos determinar la fórmula de un hidrocarburo desconocido. Analizando los productos de la combustión podemos establecer la composición centesimal del hidrocarburo y, a partir de ella, determinar la fórmula empírica del hidrocarburo. El método del Ejemplo 6.10 nos proporciona una masa molar (g/mol), que es numéricamente igual a la masa molecular (u). Esta es toda la información que necesitamos para establecer la fórmula molecular verdadera del hidrocarburo (*veáse* el Ejercicio 90).

Densidades de los gases

Para determinar la densidad de un gas se puede empezar con la ecuación de la densidad $d = m/V$. A continuación se expresa la masa del gas como el producto del número de moles del gas por su masa molar: $m = n \times M$. Esto nos lleva a

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{n}{V} \times M$$

Ahora, utilizando la ecuación de los gases ideales, podemos sustituir n/V por su equivalente, P/RT, obteniendo

$$d = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} \tag{6.14}$$

La densidad de un gas en condiciones estándar puede calcularse fácilmente dividiendo su masa molar por el volumen molar (22,4 L/mol). Para el $O_2(g)$ en condiciones estándar, por ejemplo, la densidad es 32,0 g/22,4 L = 1,43 g/L. En otras condiciones de temperatura y presión, podemos utilizar la Ecuación (6.14).

RECUERDE
que las densidades de los gases son mucho más pequeñas que las densidades de los sólidos y los líquidos y se expresan normalmente en gramos por *litro* en vez de gramos por *mililitro*. ▶

EJEMPLO 6.11

Cálculo de la densidad de un gas utilizando la ecuación de los gases ideales. ¿Cuál es la densidad del gas oxígeno (O_2) a 298 K y 0,987 atm?

Solución

Podemos obtener fácilmente los términos del lado derecho de la Ecuación (6.14). La densidad (m/V) está en el lado izquierdo de la ecuación.

$$d = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} = \frac{32{,}00 \text{ g mol}^{-1} \times 0{,}987 \text{ atm}}{0{,}08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 1{,}29 \text{ g/L}$$

Comprobación: La densidad calculada (1,29 g/L) debe ser un poco inferior a la densidad del $O_2(g)$ en condiciones estándar (1,43 g/L). La presión del gas es un poco inferior a 1,00 atm y la temperatura es un poco mayor de 273 K. Observe en la Ecuación (6.14) que tanto una disminución de la presión como un aumento de la temperatura hacen disminuir la densidad.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuál es la densidad del gas helio a 298 K y 0,987 atm? Basándose en su respuesta, explique por qué podemos decir que el helio es "más ligero que el aire".

Ejemplo Práctico B: ¿A qué temperatura tendrá el $O_2(g)$ una densidad de 1,00 g/L, si se almacena a una presión de 745 mmHg?



▲ FIGURA 6.13
El globo lleno de helio ejerce una fuerza ascendente en la pesa de 20,00 g, de manera que el globo y la pesa juntos sólo pesan 19,09 g.

Las densidades de los gases difieren de las densidades de los sólidos y los líquidos en dos aspectos importantes.

1. Las densidades de los gases cambian mucho con la presión y la temperatura, aumentando al aumentar la presión del gas y disminuyendo al aumentar la temperatura. Las densidades de los sólidos y los líquidos también cambian un poco al modificarse la temperatura, pero apenas cambian con la presión.
2. La densidad de un gas es directamente proporcional a su masa molar. No existe una relación sencilla entre la densidad y la masa molar de los sólidos y los líquidos.

Una aplicación importante de las densidades de los gases es establecer las condiciones para conseguir globos más ligeros que el aire. Un globo lleno de un gas se elevará en la atmósfera solamente si la densidad de gas es menor que la del aire. Como las densidades de los gases son directamente proporcionales a sus masas molares, cuanto más baja sea la masa molar del gas, mayor será su capacidad de elevarse. La masa molar más baja es la del hidrógeno, pero el hidrógeno es inflamable y forma mezclas explosivas con el aire. La explosión del dirigible *Hindenburg* en 1937, significó el final de los viajes transoceánicos en aeronaves llenas de hidrógeno. Ahora las aeronaves, como la de Goodyear, utilizan helio, que tiene una masa molar solamente dos veces la del hidrógeno (Figura 6.13). El hidrógeno todavía se utiliza para globos meteorológicos y otros globos de observación.

Otra alternativa es llenar el globo con aire *caliente*. La Ecuación (6.14) indica que la densidad del gas es *inversamente* proporcional a la temperatura. El aire caliente es menos denso que el aire frío. Sin embargo, como la densidad del aire disminuye rápidamente con la altitud, hay un límite en la altura que puede alcanzar un globo de aire caliente o un globo de cualquier gas.

6.5 Los gases en las reacciones químicas

Las reacciones en las que intervienen gases como productos y/o reactivos no son nuevas para nosotros. Ahora, sin embargo, tenemos una herramienta nueva para utilizar en los cálculos estequiométricos de las reacciones: la ecuación de los gases ideales. Concretando, ahora podemos manejar la información sobre gases en función de volúmenes, temperaturas y presiones, además de las masas y de la cantidad, en moles.

En muchos casos, el mejor método es (a) utilizar factores estequiométricos para establecer relaciones entre la cantidad de un gas y las cantidades de otros reactivos o productos y (b) utilizar la ecuación de los gases ideales para establecer la relación entre la cantidad de un gas y el volumen, la temperatura y la presión. En el Ejemplo 6.12 se determina el número de moles de $N_2(g)$ a partir de la estequiometría de una reacción. Después se utiliza la ecuación de los gases ideales para determinar el volumen de un gas.



Animación de las bolsas de aire ("air-bags")

EJEMPLO 6.12

Utilización de la ecuación de los gases ideales en los cálculos estequiométricos de las reacciones. La azida de sodio, NaN_3, se descompone a alta temperatura obteniéndose $N_2(g)$. Con los dispositivos adecuados para iniciar la reacción y retener al sodio metálico que se forma, esta reacción se utiliza en los sistemas de seguridad de bolsa de aire (air-bag) [*Veáse* la Sección *Atención a* del final del capítulo]. ¿Qué volumen de $N_2(g)$, medido a 735 mmHg y 26 °C, se obtiene cuando se descomponen 70,0 g de NaN_3?

$$2\,NaN_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Na(l) + 3\,N_2(g)$$

Solución

$$?\text{ mol } N_2 = 70{,}0\text{ g }NaN_3 \times \frac{1\text{ mol }NaN_3}{65{,}01\text{ g }NaN_3} \times \frac{3\text{ mol }N_2}{2\text{ mol }NaN_3} = 1{,}62\text{ mol }N_2$$

$$P = 735\text{ mmHg} \times \frac{1\text{ atm}}{760\text{ mmHg}} = 0{,}967\text{ atm}$$

$$V = ?$$

$$n = 1{,}62\text{ mol}$$

$$R = 0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$T = 26\text{ °C} + 273 = 299\text{ K}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1{,}62\text{ mol} \times 0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 299\text{ K}}{0{,}967\text{ atm}} = 41{,}1\text{ L}$$

Comprobación: 70,0 g de NaN_3 es un poco más de un mol ($M \approx 65$ g/mol). A partir de esta cantidad de NaN_3 se puede esperar aproximadamente 1,5 mol de $N_2(g)$. En condiciones estándar, 1,5 mol de $N_2(g)$ ocupan un volumen de $1{,}5 \times 22{,}4 = 33{,}6$ L. El gas se recoge a una presión *más baja* y a un temperatura *más alta* que las condiciones estándar, debe tener un volumen algo superior a 33,6 L.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuántos gramos de NaN_3 se necesitan para obtener 20,0 L de $N_2(g)$ a 30,0 °C y 776 mmHg?

Ejemplo Práctico B: ¿Qué masa de Na(l), expresada en gramos, se obtiene *por litro* de $N_2(g)$ formado en la descomposición de la azida de sodio si el gas se recoge a 25 °C y 751 Torr?

Ley de los volúmenes de combinación

Cuando los reactivos y productos implicados en un cálculo estequiométrico son gases, se puede utilizar un método muy sencillo. Considere la siguiente reacción.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

$$2\text{ mol }NO(g) + 1\text{ mol }O_2(g) \longrightarrow 2\text{ mol }NO_2(g)$$

Suponga que los gases se comparan a la misma P y T. En estas condiciones un mol de gas ocupa un cierto volumen, que representamos como V litros, 2 moles de gas, $2V$ litros, y así sucesivamente.

$$2V\text{ L }NO(g) + V\text{ L }O_2(g) \longrightarrow 2V\text{ L }NO_2(g)$$

Ahora dividimos todos los coeficientes por V.

$$2\text{ L }NO(g) + 1\text{ L }O_2(g) \longrightarrow 2\text{ L }NO_2(g)$$

Cuando describimos la reacción química de esta manera, podemos escribir factores de conversión basados en las relaciones

$$2\text{ L }NO_2(g)\text{ son equivalentes a }(\Leftrightarrow)\ 2\text{ L }NO(g)$$

$$2\text{ L }NO_2(g) \Leftrightarrow 1\text{ L }O_2(g);\ 2\text{ L }NO(g) \Leftrightarrow 1\text{ L }O_2(g)$$

Lo que acabamos de hacer es establecer, con la terminología actual, la **ley de los volúmenes de combinación** de Gay-Lussac, ley esbozada en el apartado dedicado a la ley de Avogadro, al indicar que los gases reaccionan combinándose y obteniéndose volúmenes en proporción a números enteros pequeños. Utilizamos esta ley en el Ejemplo 6.13.

EJEMPLO 6.13

Aplicación de la ley de los volúmenes de combinación. La blenda, ZnS, es la mena más importante del zinc. La tostación (calentamiento fuerte) del ZnS es el primer paso para la obtención comercial de zinc.

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$$

¿Qué volumen de $SO_2(g)$ se forma *por litro* de $O_2(g)$ consumido? Ambos gases se miden a 25 °C y 745 mmHg.

Solución

El reactivo y el producto que hay que comparar son gases y *ambos están a la misma temperatura y presión*, por lo que podemos deducir una razón de volúmenes de combinación a partir de la ecuación ajustada (en azul) y utilizarla de la siguiente manera.

$$?\,L\,SO_2(g) = 1{,}00\,L\,O_2(g) \times \frac{2\,L\,SO_2(g)}{3\,L\,O_2(g)} = 0{,}667\,L\,SO_2(g)$$

Ejemplo Práctico A: La primera etapa de la obtención de ácido nítrico es la conversión de amoníaco a monóxido de nitrógeno. Esto se lleva a cabo en condiciones de temperatura alta y en presencia de un catalizador de platino. ¿Qué volumen de $O_2(g)$ se consume por litro de NO(g) formado?

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,°C]{Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$

Ejemplo Práctico B: si todos los gases se miden a la misma temperatura y presión, ¿qué volumen de $NH_3(g)$ se obtiene cuando se consumen 225 L de $H_2(g)$ según la reacción $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ (sin ajustar)?



¿Está preguntándose...?

¿Qué se debe hacer si los gases implicados en un cálculo estequiométrico *no* están a la misma temperatura y presión?

Si los gases no están a temperaturas y presiones *idénticas*, no se puede utilizar la ley de los volúmenes de combinación. En estos casos lo mejor es pasar la información que se tiene de los gases a moles y utilizar a continuación una razón molar, obtenida de la ecuación química, como en el Ejemplo 6.12. Observe también que, cuando se aplica la ley de los volúmenes de combinación, no hace falta conocer los valores de la presión y la temperatura. Así, en el Ejemplo 6.13 no utilizamos las condiciones, 25 °C y 745 mmHg.

6.6 Mezclas de gases

Las leyes elementales de los gases, como la ley de Boyle y la ley de Charles, se fundamentan en el comportamiento del aire, que es una mezcla de gases. Así que las leyes elementales de los gases y la ecuación de los gases ideales pueden aplicarse tanto a una *mezcla* de gases inertes como a cada uno de los gases por separado. Siempre que sea posible, la manera más sencilla de trabajar con mezclas gaseosas es utilizar como valor de n la cantidad *total* en moles de la mezcla de gases (n_{tot}).

EJEMPLO 6.14

Aplicación de la ecuación de los gases ideales a una mezcla de gases. ¿Cuál es la presión que ejerce una mezcla de 1,0 g de H_2 y 5,00 g de He cuando la mezcla está confinada en un volumen de 5,0 L a 20 °C?

Solución

$$n_{tot} = \left(1{,}0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2{,}02 \text{ g } H_2}\right) + \left(5{,}00 \text{ g He} \times \frac{1 \text{ mol He}}{4{,}003 \text{ g He}}\right)$$

$$= 0{,}50 \text{ mol } H_2 + 1{,}25 \text{ mol He} = 1{,}75 \text{ mol gas}$$

$$P = \frac{n_{tot}RT}{V} \tag{6.15}$$

$$= \frac{1{,}75 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 8{,}4 \text{ atm}$$

Ejemplo Práctico A: Si se añaden 12,5 g de Ne a la mezcla de gases descrita en el Ejemplo 6.14 y después se aumenta la temperatura hasta 55 °C, ¿cuál será la presión total del gas? (*Sugerencia:* ¿cuál es el nuevo valor del número de moles del gas? ¿Qué efecto tiene el aumento de temperatura en la presión de un gas que está a volumen constante?)

Ejemplo Práctico B: Se mezclan 2,0 L de $O_2(g)$ y 8,0 L de $N_2(g)$ medidos ambos en condiciones estándar. La mezcla de gases inertes se comprime hasta ocupar 2,0 L a 298 K. ¿Cuál es la presión que ejerce esta muestra?

John Dalton hizo una contribución importante al estudio de las mezclas de gases. Dalton propuso que cada uno de los gases de la mezcla se expande hasta llenar el recipiente y ejerce una presión, llamada **presión parcial** de este gas, igual a la que ejercería si estuviese él sólo en el recipiente. La **ley de las presiones parciales de Dalton** establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de los componentes de la mezcla (*veáse* la Figura 6.14). Para una mezcla de gases A, B,...

RECUERDE ▶ que cuando se utiliza esta expresión, $V_A = V_B = ... = V_{tot}$

$$P_{tot} = P_A + P_B + ... \tag{6.16}$$

En una mezcla de gases formada por n_A moles de A, n_B moles de B y así sucesivamente, el volumen que cada gas ocuparía él sólo a una presión igual a P_{tot} es

RECUERDE que cuando se utiliza esta expresión, $P_A = P_B = ... = P_{tot}$ ▶

$$V_A = n_ART/P_{tot};\ V_B = n_BRT/P_{tot};\ \text{y así sucesivamente.}$$

El volumen total de la mezcla de gases es

$$V_{tot} = V_A + V_B ...$$



▲ **FIGURA 6.14 Ilustración de la ley de Dalton de las presiones parciales**
La presión de cada uno de los gases es proporcional al número de moles del gas. La presión total es la suma de las presiones parciales de cada uno de los gases.

y la expresión del *porcentaje en volumen* habitualmente empleada es

$$\% \text{ A en volumen} = \frac{V_A}{V_{tot}} \times 100\%; \; \% \text{ B en volumen} = \frac{V_B}{V_{tot}} \times 100\%; \text{etc.}$$

Se puede obtener una expresión muy útil si se hacen los cocientes

$$\frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{n_A(RT/V_{tot})}{n_{tot}(RT/V_{tot})} = \frac{n_A}{n_{tot}} \quad \text{y} \quad \frac{V_A}{V_{tot}} = \frac{n_A(RT/P_{tot})}{n_{tot}(RT/P_{tot})} = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

lo que significa que

$$\frac{n_A}{n_{tot}} = \frac{P_A}{P_{tot}} = \frac{V_A}{V_{tot}} = x_A \tag{6.17}$$

El término n_A/n_{tot} recibe un nombre especial, fracción molar de A, x_A. La **fracción molar** de un componente en una mezcla es la fracción de moléculas de la mezcla que corresponde a ese componente. La suma de todas las fracciones molares de la mezcla es 1.

Como se ilustra en el Ejemplo 6.15, frecuentemente es posible pensar en las mezclas de gases de distintas maneras.

EJEMPLO 6.15

Cálculo de las presiones parciales en una mezcla de gases. ¿Cuáles son las presiones parciales de H_2 y He en la mezcla de gases del Ejemplo 6.14?

Solución

Un posible enfoque consiste en la aplicación directa de la ley de Dalton, es decir, el cálculo de la presión que cada gas ejercería si se encontrase él sólo en el recipiente.

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot RT}{V} = \frac{0{,}50 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 2{,}4 \text{ atm}$$

$$P_{He} = \frac{n_{He} \cdot RT}{V} = \frac{1{,}25 \text{ mol} \times 0{,}0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{5{,}0 \text{ L}} = 6{,}0 \text{ atm}$$

La expresión (6.17) proporciona una manera más sencilla de resolver el problema porque ya sabemos, por el Ejemplo 6.14, el número de moles de ambos gases y la presión total (P_{tot} = 8,4 atm).

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} \times P_{tot} = \frac{0{,}50}{1{,}75} \times 8{,}4 \text{ atm} = 2{,}4 \text{ atm}$$

$$P_{He} = \frac{n_{He}}{n_{tot}} \times P_{tot} = \frac{1{,}25}{1{,}75} \times 8{,}4 \text{ atm} = 6{,}0 \text{ atm}$$

Comprobación: Como en este caso, un método efectivo de comprobar la solución consiste en obtener el mismo valor por otro procedimiento.

Ejemplo Práctico A: Una mezcla de 0,197 mol de $CO_2(g)$ y 0,00278 mol de $H_2O(g)$ está a 30,0 °C y 2,50 atm. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

Ejemplo Práctico B: La composición porcentual en volumen del aire es 78,08 por ciento de N_2, 20,95 por ciento de O_2, 0,93 por ciento de Ar y 0,036 por ciento de CO_2. ¿Cuáles son las presiones parciales de estos cuatro gases en una muestra de aire que está a la presión barométrica de 748 mmHg?

▶ En los experimentos antiguos, algunos científicos utilizaban mercurio en la cámara neumática para poder recoger gases solubles en agua.

El dispositivo que se muestra en la Figura 6.15, la *cámara neumática*, jugó un papel crucial para aislar gases en el desarrollo inicial de la química. Naturalmente, el método sólo funciona si los gases ni se disuelven ni reaccionan con el líquido desplazado. Pero esto es lo que sucede con muchos gases importantes como H_2, O_2 y N_2, todos ellos prácticamente insolubles e inertes en agua.



▲ **FIGURA 6.15 Recogida de un gas sobre agua**
La botella está llena de agua y su orificio abierto se sostiene por debajo del nivel del agua en el recipiente. El gas procedente de un aparato generador de gases es conducido hacia dentro de la botella. Cuando el gas se acumula dentro de la botella, el agua se desplaza, desde la botella al recipiente. Para que la presión total del gas en la botella sea igual a la presión barométrica, se debe ajustar la posición de la botella de manera que los niveles de agua fuera y dentro de la botella sean coincidentes.

Un gas que se recoge en una cámara neumática llena de agua, se dice que se *recoge sobre agua* y que está "húmedo". Es una mezcla del gas que se desea obtener y vapor de agua. El gas que se está recogiendo se expande hasta llenar el recipiente y ejerce su presión parcial, P_{gas}. El vapor de agua se forma por evaporación del agua líquida y llena también el recipiente, ejerciendo una presión parcial, P_{H_2O}. La presión del vapor de agua depende sólo de la temperatura del agua. Los datos de presiones de vapor se encuentran fácilmente en tablas (*véase* la Tabla del margen).

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión *total* del gas húmedo es la suma de las dos presiones parciales. La presión total puede hacerse igual a la presión atmosférica local (presión barométrica).

$$P_{tot} = P_{bar} = P_{gas} + P_{H_2O} \quad \text{o} \quad P_{gas} = P_{bar} - P_{H_2O}$$

Una vez que se conoce P_{gas}, podemos utilizar este dato en cálculos estequiométricos, como se hace en el Ejemplo 6.16.

▶ **Presiones de vapor del agua a varias temperaturas**

Temperatura (°C)	Presión de vapor (mmHg)
15,0	12,79
17,0	14,53
19,0	16,48
21,0	18,65
23,0	21,07
25,0	23,76
30,0	31,82
50,0	92,51

EJEMPLO 6.16

Recogida de un gas sobre un líquido (agua). En la reacción que se indica a continuación, se recogieron 81,2 mL de $O_2(g)$ sobre agua a 23 °C y una presión barométrica de 751 mmHg. ¿Cuál debe haber sido la masa de $Ag_2O(s)$ descompuesta? (La presión de vapor del agua a 23 °C es 21,1 mmHg).

$$2\,Ag_2O(s) \longrightarrow 4\,Ag(s) + O_2(g)$$

Solución

Primero necesitamos calcular el número de moles de $O_2(g)$ que se obtienen. Podemos hacerlo utilizando la ecuación de los gases ideales. La clave de este cálculo está en darse cuenta de que el gas recogido está húmedo, es decir, es una *mezcla* de $O_2(g)$ y vapor de agua.

$$P_{O_2} = P_{bar} - P_{H_2O} = 751\text{ mmHg} - 21{,}1\text{ mmHg} = 730\text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = 730\text{ mmHg} \times \frac{1\text{ atm}}{760\text{ mmHg}} = 0{,}961\text{ atm}$$

$$V = 81{,}2\text{ mL} = 0{,}0812\text{ L}$$

$$n = ?$$

$$R = 0{,}08206\text{ atm L mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$T = 23\ °C + 273 = 296\ K$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0{,}961\ \text{atm} \times 0{,}0812\ \text{L}}{0{,}08206\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 296\ \text{K}} = 0{,}00321\ \text{mol}$$

A partir de la ecuación química se puede obtener un factor para pasar de moles de O_2 a moles de Ag_2O. La masa molar de Ag_2O proporciona el factor final necesario.

$$?\ \text{g}\ Ag_2O = 0{,}00321\ \text{mol}\ O_2 \times \frac{2\ \text{mol}\ Ag_2O}{1\ \text{mol}\ O_2} \times \frac{231{,}7\ \text{g}\ Ag_2O}{1\ \text{mol}\ Ag_2O}$$

$$= 1{,}49\ \text{g}\ Ag_2O$$

Ejemplo Práctico A: La reacción entre el aluminio y el ácido clorhídrico da gas hidrógeno

$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

Si se recogen 35,5 mL de $H_2(g)$ sobre agua a 26 °C y una presión barométrica de 755 mmHg, ¿cuántos moles de HCl se han consumido? (La presión de vapor del agua a 26 °C es 25,2 mmHg).

Ejemplo Práctico B: Una muestra de 8,07 g que tiene 88,3 por ciento en masa de Ag_2O se descompone produciéndose plata sólida y $O_2(g)$. El $O_2(g)$ se recoge sobre agua a 25 °C y 749,2 mmHg. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg. ¿Qué volumen de gas se recoge?



6.7 Teoría cinético-molecular de los gases



▲ **FIGURA 6.16**
Visualización del movimiento molecular
Las moléculas del gas están en movimiento constante y experimentan colisiones entre sí y con las paredes del recipiente.

Vamos a utilizar ahora algunos términos del método científico introducidos en la Sección 1.2. Las leyes elementales de los gases y la ecuación de los gases ideales se utilizan para predecir el comportamiento de los gases; son *leyes naturales*. Para poder *explicarlas* se necesita una *teoría*. Hacia la mitad del siglo XIX se desarrolló una teoría denominada **teoría cinético-molecular de los gases**. Esta teoría está basada en el *modelo* que se muestra en la Figura 6.16 y que tiene las siguientes características.

1. Un gas está formado por un número muy grande de partículas muy pequeñas (moléculas o, en algunos casos, átomos) en movimiento constante, lineal y al azar.
2. Las moléculas de los gases distan mucho unas de otras. La mayor parte del espacio ocupado por el gas está vacío. (Las moléculas se consideran como masas denominadas masas puntuales, es decir, como si tuviesen masa pero no ocupasen volumen.)
3. Las moléculas chocan unas con otras y con las paredes del recipiente en que se aloja el gas. Estas colisiones tienen lugar rápidamente, de modo que la mayor parte del tiempo las moléculas no están chocando.
4. Se supone que no se ejercen fuerzas entre las moléculas, excepto durante el corto tiempo en que tiene lugar la colisión. Es decir, una molécula dada actúa independientemente de las otras, sin que su presencia le afecte.
5. Las moléculas individuales pueden ganar o perder energía por efecto de las colisiones. Sin embargo, para un conjunto de moléculas que están a temperatura constante, *la energía total permanece constante*.

Debido a que la presión es una fuerza por unidad de área, la clave del desarrollo en la teoría cinético-molecular de una ecuación para la presión está en establecer la fuerza de las colisiones moleculares. Esta fuerza depende de los siguientes factores.

1. *Energía cinética traslacional* de las moléculas. La energía cinética traslacional es la energía que poseen los objetos que se mueven en el espacio. Al igual que los proyectiles en movimiento, las moléculas de gas tienen energía cinética. La energía cinética traslacional de una molécula se representa como e_c y viene dada por

$e_c = \frac{1}{2}mu^2$, donde m es la masa de la molécula y u es su velocidad. Cuanto más rápido sea el movimiento de las moléculas, mayor será su energía cinética traslacional y mayor será la fuerza de sus colisiones.

2. La *frecuencia* de las colisiones moleculares, es decir, el número de colisiones por segundo. Cuanto mayor sea esta frecuencia, mayor será la fuerza total de las colisiones. La frecuencia de colisión aumenta con el número de moléculas por unidad de volumen y con las velocidades moleculares.

   Frecuencia de colisión $\propto$ (velocidad molecular) $\times$ (moléculas por unidad de volumen)

   Frecuencia de colisión $\propto (u) \times (N/V)$

3. Cuando una molécula choca contra la pared del recipiente, invierte su dirección y se transfiere un momento. Esta transferencia de momento se denomina *impulso*. La magnitud del impulso es proporcional a la masa de la molécula y a su velocidad.

   Impulso (transferencia de momento) $\propto$ (velocidad molecular) $\times$ (masa de la partícula)

   $$\text{Impulso} \propto (mu)$$

   La presión de un gas (P) es el producto del impulso y la frecuencia de colisión, por tanto, la proporcionalidad completa para los factores que influyen en la presión es

   $$P \propto (mu) \times (u) \times (N/V) \propto (N/V)mu^2$$

En un instante cualquiera, sin embargo, no todas las moléculas se mueven a la misma velocidad, por lo que debemos utilizar el promedio de los cuadrados de sus velocidades en la expresión de la presión. La media del cuadrado de las velocidades es la velocidad cuadrática media, $\overline{u^2}$. Para comprender mejor el concepto del promedio de los cuadrados de un grupo de velocidades consideremos cinco moléculas con velocidades 400, 450, 525, 585 y 600 m/s. Obtenemos el promedio elevando al cuadrado las velocidades, sumando estos cuadrados y dividiendo por el número de partículas, en este caso cinco.

► La barra escrita sobre el símbolo de una magnitud indica que esta magnitud puede adoptar distintos valores y que se está tomando su valor *medio*.

$$\overline{u^2} = \frac{(400\ \text{m/s})^2 + (450\ \text{m/s})^2 + (525\ \text{m/s})^2 + (585\ \text{m/s})^2 + (600\ \text{m/s})^2}{5}$$

$$= 2{,}68 \times 10^5\ \text{m}^2/\text{s}^2$$

RECUERDE ► que la velocidad cuadrática media no es lo mismo que el cuadrado de la velocidad media. La velocidad media o promedio es $(400 + 450 + 525 + 585 + 600)/5 = 512$ m/s. El cuadrado de esta media es $(512\ \text{m/s})^2 = 2{,}62 \times 10^5\ \text{m}^2/\text{s}^2$.

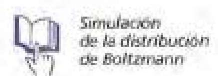
Por tanto, el factor de proporcionalidad para la presión resulta

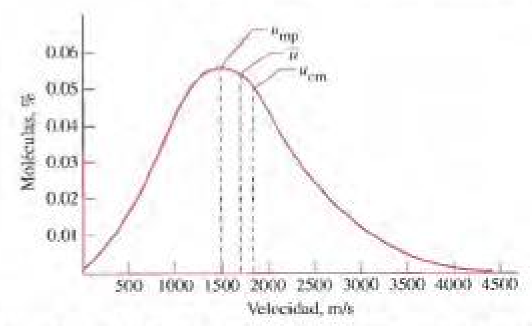
$$P \propto \frac{N}{V}\,\overline{mu^2}$$

El factor final es que la dirección en que se mueven las moléculas tiene tres componentes correspondientes a las tres dimensiones perpendiculares (x, y, z). Como nuestro cálculo de la presión debe basarse en el movimiento en sólo una de estas dimensiones, aparece un factor de 1/3, que es, de hecho, la constante de proporcionalidad en la expresión. Cuando todos estos factores se tienen en cuenta adecuadamente, se obtiene la siguiente expresión para la presión de un gas, expresión que es la ecuación básica de la teoría cinético-molecular.

$$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\,\overline{mu^2} \qquad (6.18)$$

La Ecuación (6.18) conduce a algunos resultados interesantes, como se verá a continuación.





▲ **FIGURA 6.17 Distribución de velocidades moleculares. El gas hidrógeno a 0 °C**
Los porcentajes de moléculas con una cierta velocidad se representan en función de la velocidad. Se señalan en el gráfico tres velocidades distintas que se estudian en el texto.

Distribución de las velocidades moleculares

Es necesario utilizar el promedio de velocidades moleculares que aparece al deducir la Ecuación (6.18) porque las moléculas de un gas no tienen la misma velocidad. Hay una distribución de velocidades, como se muestra en la Figura 6.17. Además, en esta figura pueden identificarse tres velocidades características de una distribución. La velocidad más probable o modal, u_{mp}, es la velocidad que posee un mayor número de moléculas. La velocidad media, $\bar{u}$, es el promedio de las velocidades. La **velocidad cuadrática media**, u_{cm}, es la *raíz cuadrada* del *promedio* de los *cuadrados* de las velocidades de todas las moléculas que hay en la muestra.

▶ Un gas para el que se cumplen los postulados de la teoría cinético-molecular, es automáticamente un gas ideal.

Se puede obtener una expresión muy útil para u_{cm} si se combinan la Ecuación (6.18) y la ecuación de los gases ideales. Considere un mol de gas ideal. El número de moléculas que hay es $N = N_A$ (número de Avogadro), y podemos escribir la ecuación de los gases ideales como $PV = RT$ (es decir, haciendo $n = 1$ en la ecuación $PV = nRT$). Primero sustituimos N por N_A y multiplicamos ambos miembros de la Ecuación (6.18) por V. Esto nos lleva a

$$PV = \frac{1}{3} N_A m\overline{u^2} \qquad (6.19)$$

A continuación sustituimos PV por RT y multiplicamos ambos miembros de la ecuación por 3.

$$3RT = N_A m\overline{u^2}$$

Ahora observe que el producto $N_A m$ es la masa de 1 mol de moléculas, la masa molar, M.

$$3RT = M\overline{u^2}$$

Finalmente despejamos $\overline{u^2}$ y después, $\sqrt{\overline{u^2}}$ que es u_{cm}.

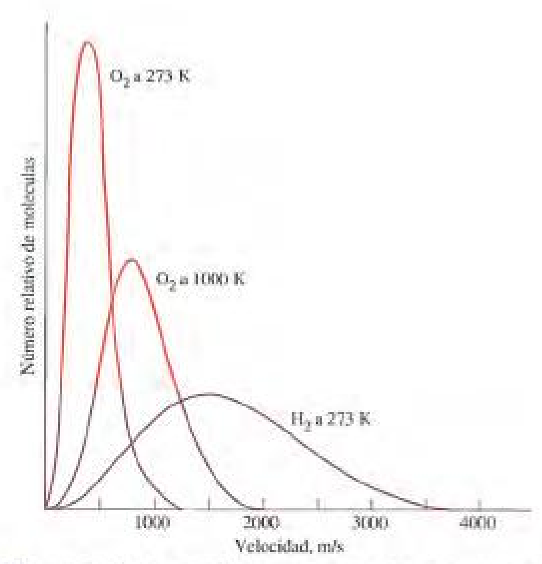
$$u_{cm} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad (6.20)$$

La Ecuación (6.20) muestra que u_{cm} de un gas es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura Kelvin e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar. Esto significa que las moléculas de gas más ligeras tienen velocidades mayores que las más pesadas, pero todas las velocidades moleculares aumentan al aumentar la tempeatura (Figura 6.18)

Para calcular una velocidad cuadrática media utilizando la Ecuación (6.20) necesitamos expresar la constante de los gases como

$$R = 8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Energías cinéticas en una animación de gases



▲ **FIGURA 6.18 Distribución de velocidades moleculares. Efecto de la masa y la temperatura**
Los números relativos de moléculas con cierto valor de la velocidad se representan en función de la velocidad. Obsérvese el efecto de la temperatura sobre la distribución de moléculas de oxígeno y el efecto de la masa: es necesario calentar el oxígeno hasta una temperatura muy alta para tener la misma distribución de velocidades que el hidrógeno a 273 K.

El julio tiene unidades de $(kg)(m/s)^2$, por lo que debemos expresar la masa molar en *kilogramos* por mol, como se muestra en el Ejemplo 6.17.

EJEMPLO 6.17

Cálculo de una velocidad cuadrática media. ¿Cuál de las dos velocidades es mayor, la de un proyectil disparado por un rifle M-16 de gran potencia (2180 mi/h) o la velocidad cuadrática media de las moléculas de H_2 a 25 °C?

Solución

Obtenga u_{cm} de H_2 utilizando la Ecuación (6.20). Al hacerlo recuerde los detalles acerca de R y M que acabamos de señalar.

$$u_{cm} = \sqrt{\frac{3 \times 8{,}3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2{,}016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}}$$

$$= \sqrt{3{,}69 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 1{,}92 \times 10^3 \text{ m/s}$$

Lo que queda por hacer en el problema es o bien convertir $1{,}92 \times 10^3$ m/s en una velocidad en millas por hora, o bien 2180 mi/h en metros por segundo. Así podremos comparar las dos velocidades. Al hacer esto, encontramos que $1{,}92 \times 10^3$ m/s equivale a $4{,}29 \times 10^3$ mi/h. La velocidad cuadrática media de las moleculas de H_2 a 25 °C es mayor que la velocidad del proyectil disparado por el rifle de gran potencia.

Ejemplo Práctico A: ¿Cuál de los dos gases tiene la velocidad cuadrática media mayor a 25 °C, NH_3(g) o HCl(g)? Calcule u_{cm} para el gas con velocidad mayor.

Ejemplo Práctico B: ¿A qué temperatura se igualan u_{cm} de H_2 y la velocidad del proyectil del rifle M-16 del Ejemplo 6.17?



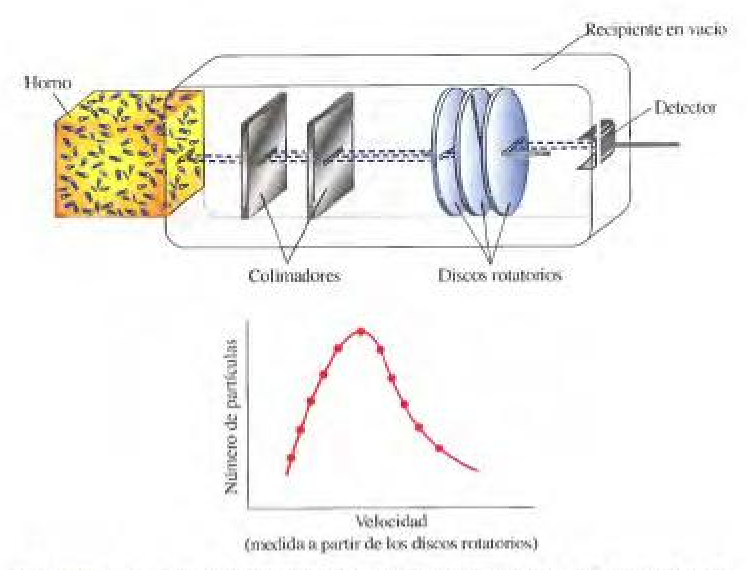
¿Está preguntándose ...?

¿Cómo puede demostrarse experimentalmente la distribución de velocidades moleculares?

Esto puede llevarse a cabo con el aparato mostrado en la Figura 6.19. Un horno y una cámara de vacío situada a su lado están separados por una pared en la que hay un pequeño agujero. Las moléculas de gas se calientan en el horno y salen por el agujero pasando a continuación por un serie de rendijas denominadas *colimadores* que reúnen las moléculas en un haz. El número de moléculas en el haz se mantiene pequeño para evitar que choquen entre sí alterando el haz.

El haz molecular pasa a través de una serie de discos rotatorios. En cada disco se ha abierto una rendija. Las rendijas de los sucesivos discos se disponen según cierto ángulo. Una molécula que pase a través del primer disco rotatorio sólo pasará a través del segundo si su velocidad molecular es la adecuada para alcanzar el segundo disco en el momento exacto en que aparece la rendija. Por tanto, para una velocidad de rotación dada, sólo las moléculas con la velocidad adecuada podrán pasar a través de la serie completa de discos.

Para ciertos valores elegidos de la velocidad de rotación se registra el número de moléculas que pasan a través de los discos y llegan al detector. A continuación se representa el número de moléculas correspondiente a cada velocidad de rotación frente a la velocidad de rotación. A partir de las dimensiones del aparato se pueden transformar las velocidades de rotación de los discos en velocidades moleculares obteniéndose un gráfico similar al mostrado en la Figura 6.17.



▲ **FIGURA 6.19 Distribución experimental de la distribución de velocidades moleculares**
Sólo las moléculas con la velocidad adecuada para pasar todos los discos rotatorios alcanzan el detector, donde se procede a contarlas. Al ir cambiando la velocidad de rotación de los discos, se puede determinar la distribución completa de velociades moleculares.

El significado de la temperatura

Podemos profundizar más en el significado de la temperatura a partir de la Ecuación (6.19), la ecuación básica de la teoría cinético-molecular escrita para un mol de gas. Modificamos un poco la ecuación sustituyendo la fracción $\frac{1}{3}$ por el producto equivalente $\frac{2}{3} \times \frac{1}{2}$.

$$PV = \frac{1}{3} N_A m\overline{u^2} = \frac{2}{3} N_A \left(\frac{1}{2} m\overline{u^2} \right)$$

Los términos de esta ecuación que están agrupados en $(1/2\ m\overline{u^2})$ representan la energía cinética traslacional promedio, $\overline{e_c}$ de un conjunto de moléculas. Cuando hacemos esta sustitución y la de PV por RT, obtenemos

$$RT = \frac{2}{3} N_A \overline{e_c}$$

Ahora podemos despejar en esta ecuación e_c

$$\overline{e_c} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} (T) \tag{6.21}$$

Como R y N_A son constantes, la Ecuación (6.21) indica simplemente que $\overline{e_c}$ = *constante* × T. Esto trae consigo una idea nueva e interesante acerca de la temperatura:

La temperatura Kelvin (T) de un gas es directamente proporcional a la energía cinética traslacional media de sus moléculas ($\overline{e_c}$). (6.22)

También adquirimos un concepto nuevo del significado de los cambios de temperatura: cambios en la intensidad del movimiento molecular traslacional. Cuando el calor fluye de un cuerpo a otro, las moléculas del cuerpo más caliente (a temperatura más alta) ceden parte de su energía cinética a través de las colisiones con las moléculas del cuerpo más frío (a temperatura más baja). El flujo de calor continúa hasta que las energías cinéticas traslacionales medias de las moléculas se igualan; es decir, hasta que se igualan las temperaturas. Por último, adquirimos una nueva perspectiva del cero absoluto de temperatura: *es la temperatura a la que cesaría el movimiento molecular traslacional*.



¿Está preguntándose ...?

¿Cuál es la temperatura más baja que se puede alcanzar?

La ley de Charles indica que hay un cero absoluto de temperatura, 0 K, pero, ¿puede alcanzarse esta temperatura? La respuesta es no, aunque podemos acercarnos mucho a ella. En los últimos intentos se han alcanzado temperaturas tan bajas como unos pocos nanokelvins. Sin embargo, no se trata simplemente de poner algunos átomos calientes en un "refrigerador" que trabaja a 0 K. Hemos visto que la temperatura de un gas es proporcional a la energía traslacional de sus moléculas; por tanto para enfriar los átomos es necesario extraer su energía cinética. El simple enfriamiento no sirve porque el refrigerador siempre debería estar a una temperatura más baja que la de los átomos que van a ser enfriados. La manera de conseguir átomos extremadamente fríos es extrayendo su energía cinética al detener sus trayectorias. Esto se ha conseguido con una técnica denominada enfriamiento láser, en la que se dirige una luz láser hacia un haz de átomos, alcanzándolos de frente y frenándolos drásticamente. Una vez que los átomos se han enfriado, se utilizan los haces cruzados de seis láseres para reducir aún más sus energías. Entonces se atrapa a los átomos fríos en un campo magnético durante aproximadamente 1 s. Utilizando este procedimiento, un grupo de la Universidad de Colorado logró enfriar en 1995 un haz de átomos de rubidio (Rb) hasta $1{,}7 \times 10^{-7}$ K.



▲ FIGURA 6.20
Difusión de $NH_3(g)$ y $HCl(g)$
El $NH_3(g)$ se escapa $NH_3(aq)$ del frasco de la fotografía con la etiqueta *ammonium hidroxide* (hidróxido de amonio) y el $HCl(g)$ se escapa de $HCl(aq)$. Los gases se difunden uno hacia el otro y cuando se juntan, se forma un humo blanco: $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$. Debido a su mayor velocidad molecular media, las moléculas de NH_3 se difunden más deprisa que las de HCl. En consecuencia, el humo blanco se forma próximo a la boca del frasco de $HCl(aq)$.



Animación de la difusión de gases

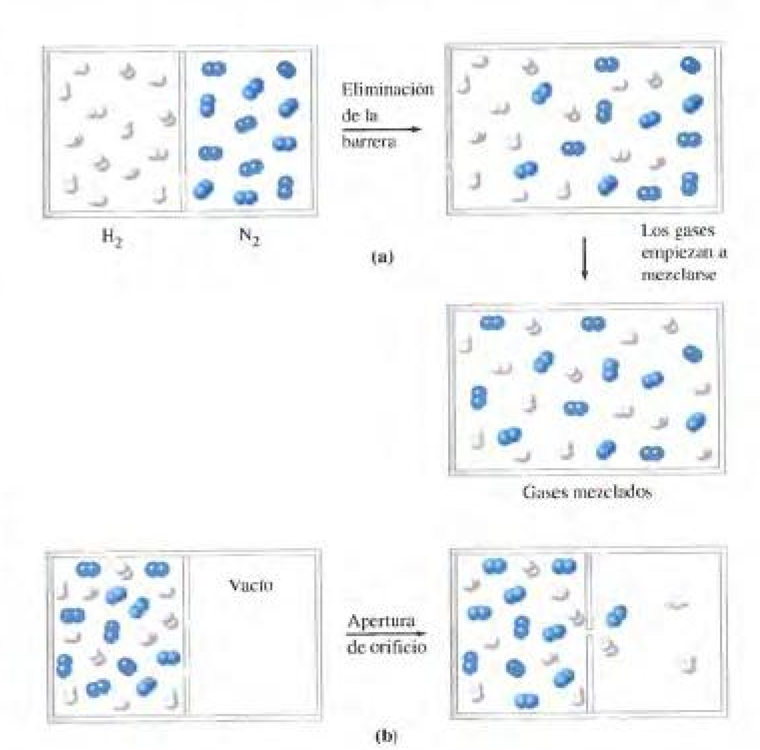


Película de la difusión del vapor de bromo

6.8 Propiedades de los gases en la teoría cinético-molecular

Una velocidad molecular de 1500 m/s equivale a, aproximadamente, 5400 km/h. Podría parecer que una molécula dada de un gas puede recorrer distancias muy grandes en un tiempo muy pequeño, pero este no es el caso. Cualquier molécula del gas colisiona frecuentemente con las otras moléculas y por ello cambia continuamente de dirección. Las moléculas del gas siguen una tortuosa trayectoria en zig-zag, lo que retrasa su desplazamiento desde un punto a otro del gas. Aún así, la velocidad neta con la que las moléculas del gas se mueven en una dirección determinada sí que depende de sus velocidades medias.

La **difusión** es la migración de las moléculas como resultado del movimiento molecular al azar. La difusión de dos o más gases da como resultado el entremezclado de las moléculas y, en un recipiente cerrado, conduce rápidamente a una mezcla homogénea. La Figura 6.20 muestra un fenómeno que se observa frecuentemente en un laboratorio de química. Otro fenómeno relacionado con la difusión es la **efusión**, consistente en la salida de las moléculas del gas del recipiente que las contiene a través de un pequeño orificio o agujero. La efusión de una mezcla hipotética de dos gases se representa en la Figura 6.21. Las velocidades con las que tiene lugar la efusión son directamente proporcionales a las velocidades moleculares; es decir, las moléculas con velocidades altas se efunden más deprisa que las moléculas con velocidades bajas. Consideremos la efusión de dos gases distintos que están a la misma temperatura y presión. Podemos comparar en primer lugar



► FIGURA 6.21 **Difusión y efusión**
(a) Difusión es el paso de una sustancia a través de otra. En este caso, el H_2 se difunde más rápidamente que el N_2 porque es más ligero, aunque finalmente tienen lugar la mezcla completa, aleatoriamente.
(b) Efusión es el paso de una sustancia a través de un orificio o membrana porosa, hacia el vacío. En este caso, el H_2 por ser más ligero efunde más rápidamente que el N_2.

las velocidades de efusión con las velocidades cuadráticas medias y a continuación utilizar la expresión (6.20) para estas últimas.

$$\frac{\text{velocidad de efusión de A}}{\text{velocidad de efusión de B}} = \frac{(u_{cm})_A}{(u_{cm})_B} = \sqrt{\frac{3RT/M_A}{3RT/M_B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (6.23)$$

En la Ecuación (6.23) puede utilizarse cualquier unidad adecuada para expresar la velocidad de efusión (por ejemplo, g/s, mol/min) porque las unidades se cancelan en la razón de las dos velocidades. La Ecuación (6.23) es la formulación mediante la teoría cinética de una ley del siglo XIX llamada **ley de Graham**.

Las velocidades de efusión de dos gases distintos son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas molares. (6.24)

La ley de Graham tiene importantes limitaciones que se deben tener en cuenta. Puede utilizarse para describir la *efusión* solamente de gases a presiones muy bajas, de manera que las moléculas salgan a través del orificio individualmente y no en forma de chorro. Además, el orificio debe ser muy pequeño, de manera que no tengan lugar colisiones cuando las moléculas lo atraviesan. Graham propuso su ley en 1831 para describir la difusión de gases, pero la ley realmente *no* puede aplicarse a la difusión. Las moléculas de un gas que se difunde experimentan colisiones unas con otras y con el gas en cuyo seno se están difundiendo. Algunas incluso se mueven en dirección opuesta a la del flujo neto. Aún así, la difusión tiene lugar y los gases de masa molar baja se difunden más deprisa que los de masa molar alta. No podemos utilizar la ley de Graham para obtener predicciones cualitativas de las velocidades de difusión.

Dos gases distintos que están a la misma temperatura, tienen el mismo valor de $\overline{e_c} = \frac{1}{2}m\overline{u^2}$. Esto significa que las moléculas con una masa (m) más pequeña tienen una velocidad (u_{cm}) mayor. Cuando la efusión tiene lugar en las condiciones restrictivas que se acaban de describir, se puede utilizar la Ecuación (6.23) para determinar cuál de los gases efunde *más deprisa*, cuál efunde en un tiempo *más corto*, cuál recorre una *distancia mayor* en un período de tiempo dado y así sucesivamente. Es decir,

razón de
(1) velocidades moleculares
(2) velocidades de efusión
(3) tiempos de efusión $= \sqrt{\text{razón de dos masas molares}}$ (6.25)
(4) distancias recorridas por las moléculas
(5) cantidades de gas efundido

Al utilizar la Ecuación (6.25), primero razonamos *cualitativamente* sobre si la razón de las propiedades debe ser mayor o menor de la unidad. Entonces expresamos la razón de masas molares de acuerdo con ello. Los Ejemplos 6.18 y 6.19 ilustran este procedimiento.

EJEMPLO 6.18

Comparación de las cantidades de gases que efunden a través de un orificio. $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol de $N_2(g)$ efunden a través de un pequeño agujero en 105 s. ¿Cuánto $H_2(g)$ efundiría a través del mismo orificio en 105 s?

Solución

Primero razonemos *cualitativamente*. Las moléculas de H_2 tienen menos masa que las moléculas de N_2, por lo que deberían tener una velocidad mayor cuando los dos gases se encuentren a la misma temperatura. Como $H_2(g)$ efunde más deprisa, en un tiempo determinado deberían efundirse más moléculas de H_2 que de N_2. En el esquema que se muestra a continuación, se necesita una razón de masas molares *mayor que 1*.

$$\frac{?\ \text{mol H}_2}{2{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol N}_2} = \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28{,}014}{2{,}016}} = 3{,}728$$

$$?\ \text{mol H}_2 = 3{,}728 \times 2{,}2 \times 10^{-4} = 8{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol H}_2$$

Ejemplo Práctico A: En el Ejemplo 6.18, ¿cuánto $O_2(g)$ efundiría a través del mismo orificio en 105 s?

Ejemplo Práctico B: En el Ejemplo 6.18, ¿cuánto tiempo necesitarían $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol de H_2 para efundir a través del mismo orificio los $2{,}2 \times 10^{-4}$ mol de N_2?

EJEMPLO 6.19

Relación entre los tiempos de efusión y las masa molares. Una muestra de Kr(g) se escapa a través de un pequeño agujero en 87,3 s y un gas desconocido, en condiciones idénticas, necesita 42,9 s. ¿Cuál es la masa molar del gas desconocido?

Solución

De nuevo empezamos con un razonamiento cualitativo. Como el gas desconocido efunde más deprisa, debe tener una masa molar menor que la del Kr. El cociente de las masas molares en el esquema que se muestra a continuación, debe ser *menor que 1*. La masa molar desconocida, M, va en el numerador.

$$\frac{\text{tiempo de efusión para gas desconocido}}{\text{tiempo de efusión para Kr}} = \frac{42{,}9\ \text{s}}{87{,}3\ \text{s}} = \sqrt{\frac{M}{M_{Kr}}} = 0{,}491$$

$$M = (0{,}491)^2 \times M_{Kr} = (0{,}491)^2 \times 83{,}80 = 20{,}2\ \text{g/mol}$$

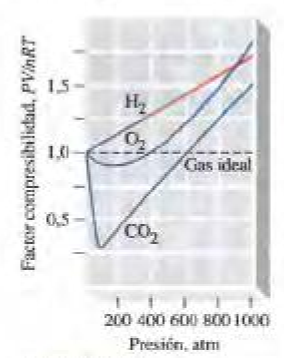
Ejemplo Práctico A: Otro gas desconocido, en las mismas condiciones del Ejemplo 6.19, necesita 131,3 s para efundirse. ¿Cuál es la masa molar del gas desconocido?

Ejemplo Práctico B: En las mismas condiciones del Ejemplo 6.19, ¿cuánto tiempo necesitaría una muestra de gas etano, C_2H_6, para efundirse?

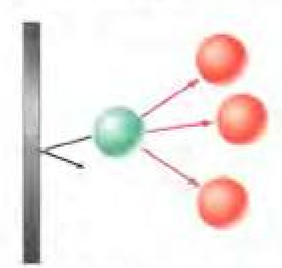
Aplicaciones de la difusión

La difusión de unos gases en otros tiene muchas aplicaciones prácticas. El gas natural y el gas de petróleo licuado (GPL) son inodoros y para aplicaciones comerciales se les añade una pequeña cantidad de un compuesto orgánico gaseoso que contiene azufre y se llama metilmercaptano, CH_3SH. El mercaptano tiene un olor detectable en partes por mil millones o menos. Cuando hay una fuga, lo que puede significar un serio peligro de explosión, podemos confiar en el aviso proporcionado por la difusión de este oloroso compuesto.

Durante la Segunda Guerra Mundial, el proyecto Manhattan (el plan para desarrollar una bomba atómica llevado a cabo en secreto por el gobierno de los Estados Unidos) utilizó un método basado en la difusión de gases para separar el isótopo deseado ^{235}U del predominante ^{238}U. El método está basado en que el hexafluoruro de uranio, UF_6, es uno de los pocos compuestos de uranio que pueden obtenerse en estado gaseoso a temperaturas moderadas. Cuando el $UF_6(g)$ a presión alta es obligado a pasar a través de un tabique que tiene millones de agujeros submicroscópicos por centímetro cuadrado, las moléculas que contienen el isótopo ^{235}U, pasan a través del tabique un poco más deprisa que las que contienen ^{238}U, como era de esperar según la Ecuación (6.25). El $UF_6(g)$ contiene una pro-



▲ FIGURA 6.22
Comportamiento de los gases reales. El factor de compresibilidad en función de la presión a 0 °C
Los valores del factor de compresibilidad inferiores a la unidad indican que las desviaciones del comportamiento de gas ideal se deben principalmente a las fuerzas intermoleculares atractivas. Los valores mayores de la unidad aparecen cuando el volumen de las moléculas del gas por sí solas es una fracción importante del volumen total del gas.



▲ FIGURA 6.23
Fuerzas intermoleculares atractivas
Las fuerzas atractivas que las tres moléculas rojas ejercen sobre la molécula verde, hacen que esta última choque con la pared ejerciendo una fuerza menor que si no hubiese atracciones.



Simulación del comportamiento de un gas no ideal

porción de ^{235}U con respecto a ^{238}U ligeramente mayor que antes de atravesar el tabique. El gas se ha enriquecido en ^{235}U. Llevando a cabo este proceso en varios miles de pasos, se obtiene finalmente un producto con una proporción alta de ^{235}U.

6.9 Gases no ideales (reales)

Al introducir la ecuación de los gases ideales se puntualizó que los gases reales obedecen la ley de los gases ideales en ciertas condiciones. Debemos comentar brevemente cuáles son estas condiciones y qué puede hacerse cuando no se cumplen estas condiciones. Una medida útil de la desviación de un gas del comportamiento del gas ideal la proporciona su factor de compresibilidad. El factor de *compresibilidad* de un gas es el cociente PV/nRT. A partir de la ecuación de los gases ideales ($PV = nRT$), vemos que para un gas ideal $PV/nRT = 1$. Para un gas real, la proximidad del cociente determinado experimentalmente, PV/nRT a 1, es una medida del comportamiento ideal del gas. En la Figura 6.22 se representa el factor de compresibilidad en función de la presión para tres gases distintos. La conclusión principal que se obtiene de esta figura es que todos los gases se comportan idealmente a presiones suficientemente bajas, digamos que por debajo de una atmósfera, pero las desviaciones aparecen a presiones mayores. A presiones muy altas, el factor de compresibilidad es siempre mayor que 1.

El comportamiento de los gases no ideales podría explicarse de la siguiente manera: la ley de Boyle predice que a presiones muy altas el volumen del gas se hace extremadamente pequeño, acercándose a cero. Sin embargo, esto no puede ser así, porque las moléculas por sí solas ocupan un espacio y son prácticamente incompresibles. El producto PV es mayor de lo predicho para un gas no ideal y el factor de compresibilidad se hace mayor que 1. También debemos tener en cuenta la existencia de las fuerzas intermoleculares en gases. La Figura 6.23 sugiere que, debido a las fuerzas atractivas existentes entre las moléculas, la fuerza de las colisiones de las moléculas del gas con las paredes del recipiente es menor de lo esperado para un gas ideal. Las fuerzas intermoleculares de atracción son responsables de los factores de compresibilidad menores que 1. Estas fuerzas son más importantes a *temperaturas bajas*, cuando el movimiento molecular de traslación es más lento. Resumiendo:

- Los gases tienden a presentar comportamiento *ideal a temperaturas altas y presiones bajas*.
- Los gases tienden a presentar comportamiento *no ideal a temperaturas bajas y presiones altas*.

La ecuación de Van der Waals

Hay muchas ecuaciones que pueden utilizarse para los gases reales, ecuaciones que pueden aplicarse en un intervalo de temperaturas y presiones más amplio que el de la ecuación de los gases ideales. Estas ecuaciones no son tan generales como la ecuación de los gases ideales y contienen términos que adoptan valores específicos, pero distintos, para cada gas. Estas ecuaciones deben introducir la corrección del volumen asociado con las propias moléculas y las fuerzas intermoleculares de atracción. En la **ecuación de Van der Waals**

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{6.26}$$

V es el volumen de n moles de gas. El término n^2a/V^2 está relacionado con las fuerzas intermoleculares de atracción y aparece sumado a P porque la presión medida es más baja de lo esperado (recuerde la Figura 6.23). El valor b, llamado volumen *excluido* por mol, está relacionado con el volumen de las moléculas del gas, y nb se resta del volumen que se mide para obtener el volumen *libre* del gas: $V - nb$. Tanto a como b tienen valores específicos para cada gas, valores que pueden modificarse un poco con la temperatura y la presión. En el Ejemplo 6.20 calculamos la presión de un gas real utilizando la ecuación de Van der Waals. Resolver la ecuación obteniendo n o V es más difícil (veáse el Ejercicio 106).

EJEMPLO 6.20

Cálculo de la presión de un gas utilizando la ecuación de Van der Waals. Utilice la ecuación de Van der Waals para calcular la presión que ejerce 1,00 mol de $Cl_2(g)$ cuando se encuentra ocupando un volumen de 2,00 L a 273 K. Los valores de a y b son : $a = 6{,}49\ L^2\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0{,}0562\ L\ mol^{-1}$.

Solución

Despeje P de la Ecuación (6.26).

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Ahora sustituya los siguientes valores en la ecuación:

$$n = 1{,}00\ mol;\ V = 2{,}00\ L;\ T = 273\ K;\ R = 0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

$$n^2 a = (1{,}00)^2\ mol^2 \times 6{,}49\frac{L^2\ atm}{mol^2} = 6{,}49\ L^2\ atm$$

$$nb = 1{,}00\ mol \times 0{,}0562\ L\ mol^{-1} = 0{,}0562\ L$$

$$P = \frac{1{,}00\ mol \times 0{,}08206\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 273\ K}{(2{,}00 - 0{,}0562)L} - \frac{6{,}49\ L^2 atm}{(2{,}00)^2 L^2}$$

$$P = 11{,}5\ atm - 1{,}62\ atm = 9{,}9\ atm$$

La presión calculada con la ecuación de los gases ideales es 11,2 atm. Si se incluye solamente el término b en la ecuación de Van der Waals, se obtiene un valor de 11,5 atm. La inclusión del término a rebaja la presión calculada en 1,62 atm. En las condiciones de este problema, las fuerzas intermoleculares de atracción son la causa principal de las desviaciones del comportamiento ideal.

▶ Aunque la desviación de la idealidad es bastante grande en este caso, a la hora de resolver problemas puede, generalmente, suponer que la ecuación de los gases ideales va a dar resultados satisfactorios.

Ejemplo Práctico A: Sustituya $Cl_2(g)$ por $CO_2(g)$ en el Ejemplo 6.20. Los valores de a y b son: $a = 3{,}59\ L^2\ atm\ mol^{-2}$ y $b = 0{,}0427\ L\ mol^{-1}$. ¿Cuál de los gases, Cl_2 o CO_2, presenta una desviación mayor del comportamiento del gas ideal? (*Sugerencia*: ¿para qué gas hay una diferencia mayor entre la presión calculada con la ecuación de los gases ideales y la calculada con la ecuación de Van der Waals?)

Ejemplo Práctico B: Sustituya $Cl_2(g)$ por CO(g) en el Ejemplo 6.20. Los valores de a y b son: $a = 1{,}49\ L^2\ atm\ mol^{-2}$ y $b = 0{,}0399\ L\ mol^{-1}$. Incluyendo al CO_2 del Ejemplo práctico 6.20A, ¿cuál de los tres gases, Cl_2, CO_2, o CO, presenta una desviación mayor del comportamiento del gas ideal?

Resumen

Un gas se describe por medio de su presión, temperatura, volumen y cantidad. La presión del gas se mide fácilmente si se la compara con la presión ejercida por una columna de un líquido, generalmente mercurio. La presión atmosférica se mide con un barómetro de mercurio y las presiones de otros gases se miden con un manómetro. La presión puede expresarse en diversas unidades.

Las leyes elementales más comunes de los gases son la ley de Boyle, que relaciona la presión y el volumen del gas; la ley de Charles, que relaciona el volumen y la temperatura del gas; y la ley de Avogadro que relaciona el volumen y la cantidad del gas. Varios conceptos importantes tienen su origen en las leyes elementales de los gases: la escala de temperatura Kelvin, las condiciones estándar de temperatura y presión y el volumen molar de un gas en condiciones estándar, 22,4 L/mol.

Las leyes elementales de los gases pueden combinarse resultando la ecuación de los gases ideales: $PV = nRT$. En esta ecuación se puede despejar cualquiera de las variables cuando se conocen las demás. También puede utilizarse para determinar masas molares y densidades de gases. Otras aplicaciones de la ecuación de los gases ideales son para describir (1) los productos o reactivos gaseosos de una reacción química y (2) las mezclas de gases. La recogida de gases sobre agua es un procedimiento habitual en mezclas de gases, que permite aislar el gas que se desea obtener y vapor de agua.

La teoría cinético-molecular establece una relación entre la velocidad cuadrática media de las moléculas, la temperatura y la masa molar del gas y otra relación entre la energía cinética traslacional media de las moléculas y la temperatura Kelvin. Por otra parte, la teoría cinético-molecular permite relacionar la difusión y efusión de gases con sus masas molares.

Los gases reales generalmente tienen comportamiento ideal sólo a temperaturas altas y presiones bajas. Hay otras ecuaciones de estado, como la ecuación de Van der Waals que se pueden utilizar cuando la ecuación de los gases ideales falla.

Atención a... La química de los sistemas de bolsas de aire



▲ Bolsas de aire (*air-bags*) inflándose durante una prueba de choque.

Las bolsas de aire (*air-bags*) de los automóviles han salvado miles de vidas. Se basan en una idea muy simple: cuando ocurre un choque, una bolsa de plástico se infla rápidamente con un gas, protegiendo al conductor de los golpes contra el salpicadero o el volante. El desarrollo de un sistema de bolsa de aire operativo requirió combinar los esfuerzos de los químicos y los ingenieros.

El sistema de bolsa de aire requiere muchas características especiales. La bolsa de aire no debe inflarse accidentalmente. Los gases utilizados no deben ser tóxicos, por si se produce un escape una vez inflada la bolsa. El gas debe ser "frío", de manera que no se produzcan quemaduras. El gas debe obtenerse muy rápidamente, el tiempo ideal de inflado de la bolsa es de 20 a 60 ms. Finalmente, los productos químicos que generan el gas deben ser de fácil manejo y estables durante largos periodos.

De entre los gases no tóxicos, el nitrógeno es el más adecuado. Después de todo, el nitrógeno constituye alrededor del 78 por ciento en volumen del aire. Una buena manera de ob-

Ejemplo de recapitulación

Se han modificado algunas flotas de vehículos para utilizar como combustible gas natural, que está formado principalmente por metano, $CH_4(g)$. La combustión puede controlarse para que se obtengan CO_2 y H_2O con una cantidad mínima de productos contaminantes (CO y óxidos de nitrógeno). La mezcla ideal aire-combustible utiliza metano y oxígeno (procedente del aire) en proporciones *estequiométricas*, lo que significa que ninguno de los dos está en exceso.

¿Qué volumen de aire, medido a 22 °C y 745 mmHg se necesita para la combustión completa de 1,00 L de $CH_4(g)$ comprimido a 22 °C y 3,55 atm? [El aire contiene 20,95 por ciento en volumen de $O_2(g)$.]

1. *Escriba una ecuación química para la combustión completa del metano.*

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

2. *Determine el volumen de $O_2(g)$ que se consume en la combustión*, primero utilizamos la ley de los volúmenes de combinación de Gay-Lussac para determinar el volumen de $O_2(g)$ a 22 °C y 3,55 atm

$$?\ \text{L}\ O_2(g) = 1{,}00\ \text{L}\ CH_4(g) \times \frac{2\ \text{L}\ O_2(g)}{1\ \text{L}\ CH_4(g)} = 2{,}00\ \text{L}\ O_2(g)$$

A continuación podemos utilizar la ley de Boyle para determinar el volumen de $O_2(g)$ a la temperatura y presion del aire del que se obtiene el $O_2(g)$: *22 °C y 745 mmHg de presión.*

$$V_f = V_i \times P_i/P_f = 2{,}00\ \text{L} \times \frac{3{,}55\ \text{atm}}{(746/760)\ \text{atm}} = 7{,}24\ \text{L}\ O_2$$

3. *Determine el volumen de aire necesario.* El porcentaje en volumen de $O_2(g)$ en el aire permite escribir el factor de conversión final.

$$?\ \text{L aire} = 7{,}24\ \text{L}\ O_2(g) \times \frac{100{,}0\ \text{L aire}}{20{,}95\ \text{L}\ O_2(g)} = 34{,}6\ \text{L aire}$$

Términos clave

atmósfera estándar (atm) (6.1)
barómetro (6.1)
condiciones estándar de temperatura y presión (6.2)
constante de los gases, ***R*** (6.3)
difusión (6.8)
ecuación de los gases ideales (6.3)
ecuación de Van der Waals (6.9)
ecuación general de los gases (6.3)
efusión (6.8)
fracción molar (6.6)
gas ideal (o perfecto) (6.3)
kilopascal (kPa) (6.1)
ley (o hipótesis) de Avogadro (6.2)
ley de Boyle (6.2)
ley de Charles (6.2)
ley de Dalton o de las presiones parciales (6.6)
ley de Graham (6.8)
ley de los volúmenes de combinación (6.5)
manómetro (6.1)
milímetro de mercurio (mmHg) (6.1)
pascal (Pa) (6.1)
presión (6.1)
presión barométrica (6.2)
presión parcial (6.6)
temperatura Kelvin (o absoluta) (6.2)
teoría cinético-molecular de los gases (6.7)
torr (Torr) (6.1)
velocidad cuadrática media (6.7)

tener nitrógeno es por descomposición de las azidas de metales alcalinos, como por ejemplo, la azida de sodio, NaN_3.

$$2\,NaN_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Na(l) + 3\,N_2(g)$$

El sistema de bolsa de aire se activa mediante sensores que detectan el choque inicial e inician eléctricamente la explosión de una pequeña carga. Esta explosión a su vez origina la rápida descomposición de una pastilla (pellet) que contiene azida de sodio, liberándose un gran volumen de $N_2(g)$ que llena la bolsa (recuerde el Ejemplo 6.12).

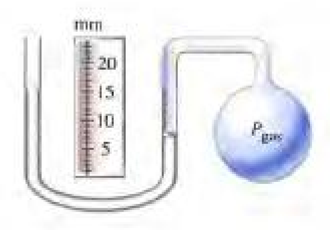
Los problemas de diseño del sistema de seguridad de bolsa de aire estaban resueltos hacia 1980, pero no así los problemas de naturaleza química. Los problemas planteados por la utilización de la azida de sodio eran que no podían hacerse buenas pastillas, la reacción no se llevaba a cabo de forma completa rápidamente y uno de los productos de la reacción, el metal sodio, reacciona violentamente con el agua.

Para resolver estos problemas, los investigadores probaron a añadir otros compuestos a la azida de sodio. Para conseguir una mezcla con la que se formasen buenas pastillas, se le añadió un lubricante, generalmente disulfuro de molibdeno (MoS_2). Sin embargo, esta mezcla no se descomponía bien. Se añadió entonces azufre, un componente de la pólvora, para obtener pastillas que ardiesen bien. El gas nitrógeno obtenido era "frío" y el sodio metálico se transformaba principalmente en sulfato, aunque el residuo sólido era un polvo muy fino y difícil de recoger. Algunos sistemas de bolsa de aire hoy en día en el mercado utilizan todavía las pastillas de MoS_2—S—NaN_3, pero los más recientes utilizan una pastilla que es todavía más compleja.

En los primeros trabajos experimentales, se había encontrado que utilizando una mezcla de la azida de sodio y el óxido de hierro(III) se retenía el sodio metálico obtenido, convirtiéndolo en un residuo sólido de fácil manipulación. Sin embargo, esta mezcla no se descomponía bien. Los investigadores intentaron entonces la solución obvia: mezclar todos juntos los compuestos que proporcionaban a las pastillas generadoras de gas sus propiedades más adecuadas, azida de sodio, óxido de hierro(III), disulfuro de molibdeno y azufre. En la investigación científica, la solución "obvia" conduce a menudo a resultados inesperados. En este caso sin embargo, se logró el resultado final deseado: una pastilla que se descomponía rápidamente, produciendo un gas "frío" e inodoro, el nitrógeno, y un residuo sólido inerte que se recogía fácilmente. En ese momento, la utilización generalizada de los sistemas de colisión de bolsa de aire en los automóviles se hizo realidad.

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** atm; **(b)** condiciones estándar; **(c)** R; **(d)** presión parcial; **(e)** u_{rms}.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, fenómenos o métodos: **(a)** cero absoluto de temperatura; **(b)** recogida de un gas sobre agua; **(c)** efusión de un gas; **(d)** ley de los volúmenes de combinación.
3. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** barómetro y manómetro; **(b)** temperatura Celsius y Kelvin; **(c)** ecuación de los gases ideales y ecuación general de los gases; **(d)** gas ideal y gas real.
4. Convierta cada presión en una presión equivalente en atmósferas estándar: **(a)** 736 mmHg; **(b)** 58,2 cm Hg; **(c)** 892 Torr; **(d)** 225 kPa.
5. Calcule la altura que debe tener una columna de mercurio para producir una presión: **(a)** de 0,984 atm; **(b)** de 928 Torr; **(c)** igual a la de una columna de agua de 142 pies de altura.
6. ¿Cuál es la P_{gas} para una lectura del manómetro de la figura en milímetros de mercurio cuando la presión barométrica es 744 mmHg?



7. Una muestra de $O_2(g)$ tiene un volumen de 26,7 L a 762 Torr. ¿Cuál es el nuevo valor del volumen cuando, manteniendo constantes la temperatura y la cantidad del gas, **(a)** se disminuye la presión hasta 385 Torr; **(b)** se aumenta la presión hasta 3,68 atm?
8. Una muestra de 886 mL de Ne(g) está a 752 mmHg y 26 °C. ¿Cuál será el nuevo valor del volumen cuando, manteniendo constantes la presión y la cantidad del gas, **(a)** se aumenta la temperatura hasta 98 °C; **(b)** se disminuye la temperatura hasta −20 °C?
9. Se desea aumentar el volumen de una cierta cantidad de gas desde 57,3 a 165 mL, manteniendo constante la presión. ¿Hasta qué temperatura debe calentarse este gas si la temperatura inicial es 22 °C?
10. ¿Cuál es el volumen en condiciones estándar de una muestra de 49,6 g del gas acetileno, C_2H_2?
11. ¿Qué volumen de $Cl_2(g)$ mediría en condiciones estándar para tener una muestra de 250,0 g de $Cl_2(g)$?
12. *Sin hacer cálculos detallados*, establezca cuál de los siguientes gases tiene la densidad mayor en condiciones estándar ¿Cl_2, SO_3, N_2O, PF_3? Razone su respuesta.
13. ¿Cuál es el volumen, en mililitros, ocupado por 89,2 g $CO_2(g)$ a 37 °C y 737 mmHg?
14. Una botella de gases de 40,0 L contiene 285 g de $SO_2(g)$ a 27 °C ¿Cuál es la presión, en atmósferas, que ejerce este gas?
15. Una muestra de 0,418 g de gas ocupa un volumen de 115 mL a 66,3 °C y 743 mmHg. ¿Cuál es la masa molar de este gas?
16. ¿Cuál es la densidad, expresada en gramos por litro, de $CO_2(g)$ a 32,7 °C y 758 mmHg?
17. ¿Cuántos litros de $H_2(g)$ en condiciones estándar se obtienen por gramo de Al(s) consumido según la siguiente reacción?

$$2\,Al(s) + 6HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

18. Un método nuevo para eliminar el $CO_2(g)$ en una nave espacial consiste en hacer reaccionar el CO_2 con LiOH. ¿Cuántos litros de $CO_2(g)$ a 25,9 °C y 751 mmHg pueden eliminarse por cada kilogramo de LiOH consumido?

$$2\ LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

19. ¿Qué volumen, expresado en litros, ocupa una mezcla de 15,2 g de Ne(g) y 34,8 g de Ar(g) a 7,15 atm de presión y 26,7 °C?
20. Un globo lleno de $H_2(g)$ en condiciones estándar tiene un volumen de de 2,24 L. Se añaden al globo 0,10 mol de He(g) y se aumenta la temperatura hasta 100 °C, manteniendo constantes la presión y la cantidad de gas. ¿Cuál es el volumen final del gas?
21. Una muestra de 89,3 mL de $O_2(g)$ "húmedo" se recoge sobre agua a 21,3 °C y a una presión barométrica de 756 mmHg (la presión de vapor del agua a 21,3 °C es 19 mmHg). **(a)** ¿Cuál es la presión parcial de $O_2(g)$, expresada en milímetros de mercurio, en la muestra recogida? **(b)** ¿Cuál es el porcentaje en volumen de O_2 en el gas recogido? **(c)** ¿Cuántos gramos de O_2 hay en la muestra?
22. ¿Cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas si se comparan 0,50 mol de $H_2(g)$ y 1,0 mol de He(g) en condiciones estándar? Los dos gases tienen igual energía cinética molecular media, velocidad molecular, volumen y velocidad de efusión.
23. Una muestra de $Cl_2(g)$ efunde a través de un pequeño agujero en 28,6 s. ¿Cuánto tiempo tardaría una muestra de NO(g) en efundirse en las mismas condiciones?
24. Bajo cuáles de las siguientes condiciones será el comportamiento del Cl_2 más parecido al de un gas ideal? Razone su respuesta. (1) 100 °C y 10,0 atm; (2) 0 °C y 0,50 atm; (3) 200 °C y 0,50 atm; (4) −100 °C y 10,0 atm.

Ejercicios

La presión y su medida

25. Calcule la altura en metros de una columna de benceno líquido ($d = 0,879\ g/cm^3$) que se necesita para ejercer una presión de 0,970 atm.
26. Calcule la altura en metros de una columna de glicerina líquida ($d = 1,26\ g/cm^3$) que se necesita para ejercer la misma presión que 3,02 m de $CCl_4(l)$ ($d = 1,59\ g/cm^3$).
27. El nivel del mercurio en la rama abierta de un manómetro abierto está 276 mm por encima del punto de referencia. En la rama conectada al recipiente que contiene el gas, el nivel está 49 mm por encima del mismo punto de referencia. Si la presión del barómetro es 749 mmHg, ¿cuál es la presión del gas del recipiente? (*Sugerencia: véase* el dibujo de la cuestión 6.)
28. Un gas se recoge sobre agua cuando la presión barométrica es de 756,2 mmHg, pero el nivel del agua dentro del recipiente de gas es 4,5 cm más alto que fuera. ¿Cuál es la presión total del gas dentro del recipiente, expresada en milímetros de mercurio? (*Sugerencia: véase* el dibujo de la Figura 6.15.)
29. A veces se expresa una presión en unidades de *masa* por unidad de área en vez de fuerza por unidad de área. ¿Cuál es la atmófera estándar de presión expresada en kg/cm^2? (*Sugerencia:* ¿cómo se relaciona la masa en kg con una fuerza?
30. ¿Cuál es la atmófera estándar de presión expresada en libras por pulgada cuadrada (psi)? (*Sugerencia: véase* el ejercicio 29.)

Las leyes elementales de los gases

31. Una botella de gases de 35,8 L llena de Ar(g) se conecta a un depósito de 1875 L en el que se ha hecho el vacío. Si la temperatura se mantiene constante y la presión final es 721 mmHg, ¿cuál debe haber sido la presión original del gas en la botella, expresada en atmósferas?
32. Una muestra de $N_2(g)$ ocupa un volumen de 42,0 mL bajo una cierta presión barométrica. Al aumentar la presión en 85 mmHg, el volumen se reduce hasta 37,7 mL. ¿Cuál es la presión atmosférica, expresada en milímetros de mercurio?
33. Al explicar la ley de Charles (Sección 6.2) se indicó que cuando se duplica la temperatura Celsius de una cantidad de gas, que se mantiene a presión constante, el volumen del gas *no* se duplica. ¿Cuál es el *porcentaje* de aumento del volumen en estas condiciones cuando la temperatura se modifica de 1,00 °C a 2,00 °C? ¿Es este porcentaje coincidente con el producido cuando la temperatura se modifica de 10,00 °C a 20,00 °C? Razone su respuesta.
34. Las fotografías muestran la contracción de un globo lleno de gas cuando se enfría con nitrógeno líquido en su punto de ebullición de −196 °C. ¿Hasta qué fracción de su volumen original se contraerá el globo si se enfría desde una temperatura ambiente de 71 °F hasta el punto de ebullición del nitrógeno líquido?





35. Se obtiene una muestra de 27,6 mL en condiciones estándar de $PH_3(g)$, gas utilizado en la obtención de productos químicos ignífugos.
    (a) ¿Cuál es la masa del gas, expresada en miligramos?
    (b) ¿Cuántas moléculas de PH_3 hay en la muestra?
36. Se obtiene una muestra de gas radón que tiene $5,0 \times 10^{17}$ átomos.
    (a) ¿Cuál es la masa de esta muestra, expresada en microgramos?
    (b) ¿Cuál es el volumen de la muestra en condiciones estándar, expresado en microlitros?

37. Se llevó una bolsa de patatas fritas, comprada en una playa, a una excursión en las montañas. Durante la excursión, la bolsa se hinchó, hasta casi reventar. Utilice sus conocimientos sobre el comportamiento de los gases para explicar lo sucedido.

38. Los buceadores saben que no deben ascender rápidamente desde gran profundidad debido a un problema causado por la mejor disolución en la sangre del aire a presión y que veremos en el Capítulo 14. Otra cuestión es que deben exhalar aire constantemente durante el ascenso para evitar los daños en los pulmones y en los vasos sanguíneos. Describa lo que les sucedería a los pulmones de un buceador que inhalase aire a presión a una profundidad de 30 metros y mantuviese la respiración durante el ascenso a la superficie.

Ecuación general de los gases

39. Una muestra de gas tiene un volumen de 4,25 L a 25,6 °C y 748 mmHg. ¿Cuál será el volumen de este gas a 26,8 °C y 742 mmHg?

40. Una muestra de 10,0 g de un gas tiene un volumen de 5,25 L a 25 °C y 762 mmHg. Si a este volumen *constante* de 5,25 L, se añaden 2,5 g del mismo gas y se eleva la temperatura a 62 °C ¿Cuál será la nueva presión del gas?

41. Un recipiente de volumen constante contiene 12,5 g de un gas a 21 °C. Si la presión del gas permanece constante cuando la temperatura se eleva hasta 210 °C, ¿cuántos gramos de gas deben abandonar el recipiente?

42. Una botella de gases de 34,0 L contiene 305 g de $O_2(g)$ a 22 °C. ¿Cuántos gramos de $O_2(g)$ deben abandonar la botella para que la presión se reduzca hasta 1,15 atm?

Ecuación de los gases ideales

43. Una botella de gases de 12,8 L contiene 35,8 g de O_2 a 46 °C. ¿Cuál es la presión de este gas, expresada en atmósferas?

44. El Kr(g) alojado en una botella de 18,5 L ejerce una presión de 11,2 atm a 28,2 °C. ¿Cuántos gramos de gas hay en la botella?

45. Un cilindro con un volumen constante de 72,8 L conteniendo 1,85 moles de He se calienta hasta alcanzar una presión de 3,50 atm. ¿Cuál es la temperatura final, expresada en grados Celsius?

46. ¿Cuál es la presión, expresada en pascales ejercida por 1242 g de CO(g) confinados en un recipiente cilíndrico de 25,0 cm de diámetro y 1,75 m de altura a −25 °C?

Determinación de masas molares

47. *Véase* el Ejemplo 6.10. A partir del análisis de los productos de combustión se encontró que la composición centesimal del propileno es 85,63 por ciento de C y 14,37 por ciento de H. ¿Cuál es la fórmula *molecular* del propileno?

48. Una muestra de 2,650 g de un compuesto gaseoso ocupa 428 mL a 24,3 °C y 742 mmHg. La composición centesimal del compuesto es 15,5 por ciento C, 23,0 por ciento Cl y 61,5 por ciento F. ¿Cuál es su fórmula molecular?

49. Un hidrocarburo gaseoso que pesa 0,231 g ocupa un volumen de 102 mL a 23 °C y 749 mmHg. ¿Cuál es la masa molar del compuesto? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse sobre su fórmula molecular?

50. Un recipiente de vidrio de 132,10 mL pesa 56,1035 g después de haberse hecho el vacío y 56,2445 g cuando se llena con el hidrocarburo gaseoso acetileno a 749,3 mmHg y 20,02 °C. ¿Cuál es la masa molar del acetileno? ¿Qué conclusiones pueden obtenerse sobre su fórmula molecular?

Densidades de gases

51. Para una determinada aplicación se necesita $N_2(g)$ con una densidad de 1,80 g/L a 32 °C. ¿Cuál debe ser la presión de $N_2(g)$, expresada en milímetros de mercurio?

52. El monocloroetileno se utiliza para obtener cloruro de polivinilo (PVC). Calcule la masa molar del monocloroetileno sabiendo que tiene una densidad de 2,56 g/L a 22,8 °C y 756 mmHg.

53. Para que un globo lleno de un gas ascienda en el aire, la densidad del gas del globo debe ser inferior a la del aire.
(a) Considere que el aire tiene una masa molar de 28,96 g/mol y calcule la densidad del aire a 25 °C y 1 atm, en g/L.
(b) Demuestre mediante cálculos que un globo lleno de dióxido de carbono a 25 °C y 1 atm no puede elevarse en el aire a 25 °C.

54. Calcule la temperatura mínima a la que debería haberse calentado el globo descrito en la parte (b) del Ejercicio 53 para que ascendiese en el aire. Desprecie la masa del globo.

55. La densidad del vapor de fósforo a 310 °C y 775 mmHg es 2,64 g/L. ¿Cuál es la fórmula molecular del fósforo en estas condiciones?

56. Un hidrocarburo, que tiene 82,7 por ciento de C y 17,3 por ciento de H en masa, tiene una densidad de 2,33 g/L a 23 °C y 746 mmHg ¿Cuál es la fórmula molecular de este hidrocarburo?

Los gases en las reacciones químicas

57. ¿Qué volumen de $O_2(g)$ se consume en la combustión de 75,6 L de $C_3H_8(g)$ si se miden ambos gases en condiciones estándar?
58. Calcule el volumen de $H_2(g)$, medido a 26 °C y 751 Torr, que hace falta para reaccionar con 28,5 L de CO(g), medidos a 0 °C y 760 Torr, según la reacción

$$3\,CO(g) + 7\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 3\,H_2O(l)$$

59. Una muestra de carbón contiene 3,28 por ciento en masa de S. Cuando se quema el carbón, el azufre se convierte en $SO_2(g)$. ¿Qué volumen de $SO_2(g)$, medido a 23 °C y 738 mmHg se obtiene al quemar $2{,}7 \times 10^6$ lb de este carbón?
60. Cuando se calientan 3,57 g de una mezcla de KCl y $KClO_3$ se descomponen, obteniéndose 119 mL de $O_2(g)$, medidos a 22,4 °C y 738 mmHg. ¿Cuál es el porcentaje en masa de $KClO_3$ en la muestra?

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$

61. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se utiliza para desinfectar lentes de contacto.

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Calcule el volumen de $O_2(g)$ en mililitros, a 22 °C y 752 mmHg, que puede liberarse de 10,00 mL de disolución acuosa conteniendo 3,00 por ciento en masa de H_2O_2. La densidad de la disolución acuosa de H_2O_2 es 1,01 g/mL.

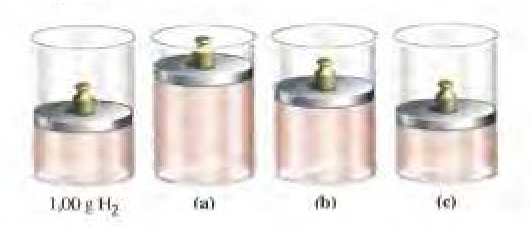
62. El proceso Haber es el principal método para fijar el nitrógeno (conversión del N_2 en compuestos nitrogenados).

$$N_2(g) \longrightarrow 3\,H_2(g) + 2\,NH_3(g)$$

Suponga que los reactivos gaseosos se transforman por completo en $NH_3(g)$ y que los gases tienen comportamiento ideal.
(a) ¿Qué volumen de $NH_3(g)$ puede obtenerse a partir de 313 L de $H_2(g)$ si se miden los gases a 315 °C y 5,25 atm?
(b) ¿Qué volumen de $NH_3(g)$, medido a 25 °C y 727 mmHg, puede obtenerse a partir de 313 L de $H_2(g)$, medidos a 315 °C y 5,25 atm?

Mezclas de gases

63. Una botella de gases de 53,7 L de volumen contiene $N_2(g)$ a 28,2 atm y 26 °C. ¿Cuántos gramos de Ne(g) debemos añadir a esta botella para que la presión total sea 75,0 atm?
64. Un recipiente de 2,35 L conteniendo $H_2(g)$ a 762 mmHg y 24 °C se conecta a otro recipiente de 3,17 L conteniendo He(g) a 728 mmHg y 24 °C. Después de la mezcla, ¿cuál es la presión *total* del gas, expresada en milímetros de mercurio, si la temperatura permanece constante a 24 °C?
65. ¿Cuál de las siguientes acciones debería emprender para establecer una presión de 2,00 atm en una botella de gases de 2,24 L que contiene 1,60 g $O_2(g)$ a 32 °F? **(a)** añadir 1,60 g de $O_2(g)$; **(b)** liberar 0,80 g de $O_2(g)$; **(c)** añadir 2,00 g de He; **(d)** añadir 0,60 g de He.
66. Una mezcla de 4,0 g de $H_2(g)$ y 10,0 g de He(g) se mantiene a 0 °C en un matraz de 4,3 L.
(a) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?
(b) ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?
67. Un recipiente de 2,00 L se llena con Ar(g) a 752 mmHg y 35 °C. A continuación se le añade una muestra de 0,728 g del vapor C_6H_6.
(a) ¿Cuál es la presión total en el recipiente?
(b) ¿Cuál es la presión parcial del Ar y la de C_6H_6?
68. El aire exhalado (expirado) es distinto del aire normal. Un análisis del aire expirado a 37 °C y 1,00 atm, expresado en porcentajes *en volumen* es: 74,2 por ciento de N_2; 15,2 por ciento de O_2; 3,8 por ciento de CO_2; 5,9 por ciento de H_2O y 0,9 por ciento de Ar. La composición del aire normal se da en el Ejemplo práctico 6.15B.
(a) ¿Cuál es la razón de las presiones parciales de $CO_2(g)$ en el aire expirado y en el aire ordinario?
(b) La densidad del aire expirado ¿es mayor o menor que la del aire ordinario a la misma temperatura y presión? Razone su respuesta.
(c) Calcule las densidades del aire ordinario y del aire expirado 37 °C y 1,00 atm.
69. En la parte izquierda de la figura que se muestra a continuación, se mantienen 1,00 g de $H_2(g)$ a 1 atm de presión en un cilindro cerrado por un pistón que se mueve libremente. ¿Cuál de los tres esquemas que se muestran a la derecha representa la mezcla obtenida cuando se añaden 1,00 g de He(g)? Razone su respuesta.



70. Incluya en los gráficos del Ejercicio 69 moléculas de H_2 y átomos de He. Concretamente, escoja un número pequeño de símbolos para representar 1,00 g de H_2. A continuación incluya el número adecuado de símbolos de los átomos de He para dar cuenta de las condiciones de los casos (a), (b) y (c), respectivamente. Haga que sus dibujos representen lo mejor posible las mezclas a nivel molecular.

Recogida de gases sobre líquidos

71. Una muestra de 1,65 g de Al reacciona con HCl en exceso y el H_2 liberado se recoge sobre agua a 25 °C y a una presión barométrica de 744 mmHg. ¿Cuál es el volumen *total* del gas que se recoge, expresado en litros?

$$2\,Al(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$$

72. Una muestra de 367 mL de Ar(g) a 25 °C y a una presión barométrica de 748 mmHg se pasa a través de agua a 25 °C. ¿Cuál es el volumen del gas cuando está saturado con vapor de agua y medido de nuevo a 25 °C y a una presión barométrica de 748 mmHg?

73. Una muestra de $O_2(g)$ se recoge sobre agua a 24 °C. El volumen del gas es 1,16 L. En un experimento posterior se determina que la masa de O_2 que hay en la muestra es 1,46 g. ¿Cuál debe haber sido la presión barométrica en el momento en que se recogió el gas? (Presión de vapor del agua = 22,4 Torr.)

74. Una muestra de 1,072 g de He(g) ocupa un volumen de 8,466 L cuando se recoge sobre hexano a 25,0 °C y a una presión barométrica de 738,6 mmHg. Utilice estos datos para determinar la presión de vapor del hexano a 25 °C.

Teoría cinético-molecular

75. Calcule u_{cm}, expresada en metros por segundo, para las moléculas de $Cl_2(g)$ a 30 °C.

76. La velocidad cuadrática media, u_{cm}, de las moléculas de H_2 a 273 K es $1,84 \times 10^3$ m/s. ¿A qué temperatura se duplica el valor de u_{cm} del H_2?

77. *Véase* el Ejemplo 6.17. ¿Cuál debe ser la masa molecular de un gas cuyas moléculas tienen a 25 °C una velocidad cuadrática media igual a la del proyectil del rifle M-16?

78. *Véase* el Ejemplo 6.17. Los gases nobles (Grupo 18) son gases monoatómicos, es decir, existen como átomos y no como moléculas. Cite un gas noble cuya u_{cm} a 25 °C sea mayor que la del proyectil del rifle M-16 y otro cuya u_{cm} sea menor.

79. ¿A qué temperatura se igualarán u_{cm} del Ne(g) y u_{cm} del He a 300 K?

80. Determine u_{mp}, $\bar{u}$ y u_{cm} para un grupo de diez automóviles cuyas velocidades registradas por un radar son 38, 44, 45, 48, 50, 55, 55, 57, 58 y 60 mi/h, respectivamente.

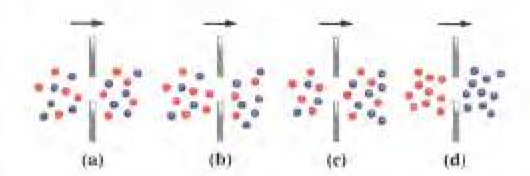
Difusión y efusión de gases

81. Si 0,00484 mol de $N_2O(g)$ efunden a través de un orificio en un cierto período de tiempo, ¿cuánto $NO_2(g)$ efundiría en el mismo tiempo y en las mismas condiciones?

82. Una muestra de $N_2(g)$ efunde a través de un pequeño agujero en 38 s. ¿Cuál será la masa molar de un gas que necesita 64 s para efundirse en idénticas condiciones?

83. ¿Cuáles son las razones de las velocidades de difusión de las siguientes parejas de gases? **(a)** N_2 y O_2; **(b)** H_2O y D_2O (D = deuterio, i.e., ^2_1H); **(c)** $^{14}CO_2$ y $^{12}CO_2$; **(d)** $^{235}UF_6$ y $^{238}UF_6$.

84. ¿Cuál de los siguientes esquemas representa mejor la distribución de moléculas de O_2 y SO_2 cerca de un orificio cierto tiempo después de iniciarse la efusión en la dirección indicada por las flechas? Inicialmente había igual número de moléculas de O_2 (•) y de moléculas de SO_2 (•). Razone su respuesta.



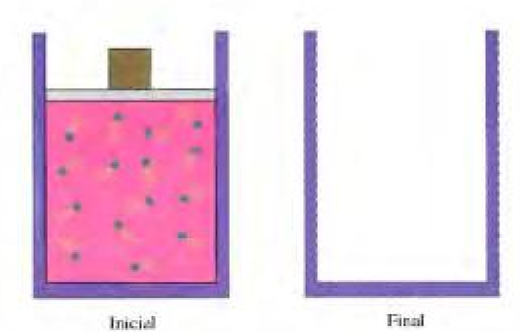
Gases no ideales

85. *Véase* el Ejemplo 6.20. Recalcule la presión de $Cl_2(g)$, utilizando tanto la ecuación de los gases ideales como la ecuación de Van der Waals y los datos que se dan a las siguientes temperaturas: **(a)** 100 °C; **(b)** 200 °C; **(c)** 400 °C. A partir de estos resultados, confirme el enunciado de que un gas tiende a ser más ideal a temperaturas altas que a temperaturas bajas.

86. Utilice la ecuación de Van der Waals para calcular la presión de 1,50 mol de $SO_2(g)$ cuando están confinados en un volumen de **(a)** 100,0 L, **(b)** 20,0 L, **(c)** 5,0 L, **(d)** 1,0 L, **(e)** 0,50 L a 298 K. ¿En cuál de estas condiciones la presión calculada con la ecuación de los gases ideales difiere sólo unas unidades por ciento de la calculada con la ecuación de Van der Waals? Los valores de *a* y *b* para el SO_2 son: $a = 6,71\ L^2\ atm\ mol^{-2}$, $b = 0,0564\ L\ mol^{-1}$.

Ejercicios avanzados

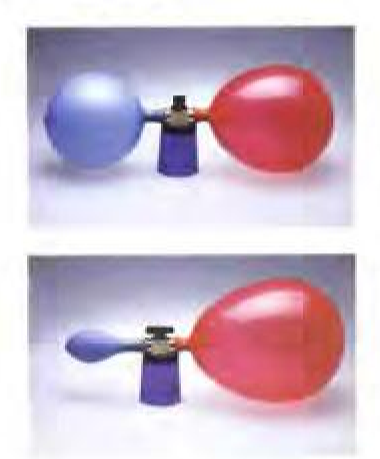
87. Explique por qué es necesario incluir la densidad de Hg(l) y el valor de la aceleración de la gravedad, *g*, en la definición precisa de una atmósfera estándar de presión (Sección 6.1).
88. Comienze con las condiciones de los puntos *A*, *B* y *C* de la Figura 6.8. Utilice la ley de Charles para calcular el volumen de cada gas a 0, −100, −200, −250 y −270 °C y demuestre que el volumen de cada gas se hace cero a −273,15 °C.
89. El esquema "inicial" representa las condiciones iniciales a nivel microscópico y macroscópico: 1 mol de un gas en condiciones estándar. El esquema "final" se destina a las condiciones finales. Dibuje en este esquema con todo el detalle posible las condiciones finales después de cada uno de los siguientes cambios:
   (a) Se mantiene la temperatura estándar y se cambia la presión a 250 mmHg.
   (b) Se mantiene la presión estándar y se cambia la temperatura a 140 K.
   (c) La temperatura se cambia a 550 K y se cambia la presión a 0,5 atm.
   (d) Se añaden al cilindro 0,5 mol de gas y se cambia la temperatura a 135 °C y la presión a 2,25 atm.



90. La combustión completa de 1,110 g de un hidrocarburo gaseoso proporciona 3,613 g de CO_2 y 1,109 g de H_2O. Una muestra de 0,288 g del hidrocarburo ocupa un volumen de 131 mL a 24,8 °C y 735 mmHg. ¿Cuál es la fórmula molecular del hidrocarburo?
91. Un globo se infla con 2,15 ft^3 de He(g) en condiciones estándar y se suelta. ¿Cuál es la presión del gas en el globo cuando se expande hasta un volumen de 155 L? Suponga una temperatura de −20 °C en esta altitud.
92. El buceador de juguete del dibujo de la izquierda flota en la parte superior del líquido, pero cuando se comprime la botella en el dibujo de la derecha, el buceador desciende. Explique el fenómeno ilustrado por estos dibujos.



93. En las fotografías que se muestran a continuación, se ven dos globos separados por una válvula. En la foto superior, un globo está inflado hasta un volumen mayor que el otro. En la foto inferior, vemos lo que sucede cuando se abre la válvula, algo que parece contradecir lo que intuitivamente esperaríamos. Explique lo que ha pasado.



94. Una muestra de 3,05 g de $NH_4NO_3(s)$ se introduce en un matraz de 2,18 L en el que se ha hecho el vacío y se calienta hasta 250 °C. ¿Cuál es la presión *total* del gas, expresada en atmósferas, cuando el NH_4NO_3 se ha descompuesto por completo en el matraz a 250 °C?

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

95. En un recipiente de 1,500 L a 25 °C se introduce una mezcla de 1,00 g de H_2 y 8,60 g de O_2.
   (a) ¿Cuál es presión total del gas en el recipiente?
   (b) Una chispa desencadena en la mezcla una reacción explosiva en la que se forma agua como producto único. ¿Cuál es la presión total del gas cuando el recipiente vuelve a estar a 25 °C? (La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg).

96. En la reacción entre $CO_2(g)$ y peróxido de sodio (Na_2O_2), se forman carbonato de sodio y gas oxígeno.

$$2\,Na_2O_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,Na_2CO_3(s) + O_2(g)$$

Esta reacción se utiliza en los submarinos y los vehículos espaciales para eliminar el $CO_2(g)$ expirado y generar parte del oxígeno que se necesita para respirar. Suponga lo siguiente. Volumen de gases intercambiados en los pulmones: 4,0 L/min. Contenido de CO_2 en el aire expirado: 3,8 por ciento en volumen. Si el $CO_2(g)$ y el $O_2(g)$ de la reacción se miden a la misma temperatura y presión, **(a)** ¿cuántos mililitros de $O_2(g)$ se obtienen por minuto; **(b)** ¿a qué velocidad, expresada en gramos por hora, se consume el $Na_2O_2(s)$, si se supone que los gases están a 25 °C y 735 mmHg de presión?

97. ¿Cuál es la presión parcial del $Cl_2(g)$, expresada en milímetros de mercurio, en una mezcla de gases en condiciones estándar que está formada por 46,5 por ciento de N_2; 12,7 por ciento de Ne y 40,8 por ciento de Cl_2, *en masa*?

98. Una mezcla de los gases He y O_2 tiene una densidad de 0,518 g/L a 25 °C y 721 mmHg. ¿Cuál es el porcentaje en masa de He en la mezcla?

99. Cuando se trabaja con una mezcla de gases es conveniente a veces utilizar la *masa molar aparente* (una masa molar media ponderada). Plantéese sustituir la mezcla por un sólo gas *hipotético*. ¿Cuál es la masa molar aparente del aire, dado que el aire es 78,08 por ciento de N_2; 20,95 por ciento de O_2; 0,93 por ciento de Ar y 0,036 por ciento de CO_2 en volumen?

100. Una botella de gases A tiene un volumen de 48,2 L y contiene $N_2(g)$ a 8,35 atm a 25 °C. La botella de gases B, cuyo volumen se desconoce, contiene He(g) a 9,50 atm a 25 °C. Cuando las dos botellas se conectan y se mezclan los gases, la presión en ambas botellas es 8,71 atm. ¿Cuál es el volumen de la botella B?

101. A continuación se muestra un esquema de un manómetro de rama cerrada. Describa cómo se construye este manómetro y cómo se utiliza para medir la presión del gas. ¿Por qué no hace falta una medida de P_{bar} cuando se utiliza este manómetro? Explique por qué el manómetro de rama cerrada es más adecuado para medir presiones bajas y el manómetro de rama abierta es más adecuado para medir presiones próximas a la atmosférica.



102. El gas de gasógeno es un tipo de combustible gaseoso que se obtiene al pasar aire o vapor de agua a través de una capa de carbón o coque ardiente. Un gas de gasógeno normal tiene la siguiente composición porcentual en volumen: 8,0 por ciento de CO_2; 23,2 por ciento de CO; 17,7 por ciento de H_2; 1,1 por ciento de CH_4 y 50,0 por ciento de N_2.

(a) ¿Cuál es la densidad de este gas, expresada en gramos por litro, a 23 °C y 763 mmHg?

(b) ¿Cuál es la presión parcial del CO en esta mezcla en condiciones estándar?

(c) ¿Qué volumen de aire, medido a 23 °C y 741 Torr se necesita para la combustión completa de $1{,}00 \times 10^3$ L de este gas, medidos también a 23 °C y 741 Torr?

(*Sugerencia:* ¿cuál de los tres gases que forman la mezcla es combustible?)

103. Una *mezcla* de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ se prepara por electrólisis de 1,32 g de agua, recogiéndose la mezcla de gases sobre agua a 30 °C, cuando la presión barométrica es 748 mmHg. El volumen de gas "húmedo" es 2,90 L. ¿Cuál será la presión de vapor del agua a 30 °C?

$$2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

104. Una muestra de 0,168 L de $O_2(g)$ se recoge sobre agua a 26 °C y una presión barométrica de 737 mmHg. Calcule para el gas recogido el tanto por ciento de vapor de agua en **(a)** volumen; **(b)** número de moléculas; **(c)** en masa. (Presión de vapor del agua a 26 °C = 25,2 mmHg.)

105. Se ha hecho notar que la presión depende de la altitud. La presión atmosférica es una función de la altitud que puede calcularse con una ecuación conocida como fórmula barométrica.

$$P = P_0 \times 10^{-Mgh/2{,}303RT}$$

En esta ecuación P y P_0 pueden expresarse en cualquier unidad de presión, por ejemplo Torr. P_0 es la presión a nivel del mar, generalmente 1,00 atm o su equivalente. Sin embargo, las unidades en el término exponencial deben ser unidades SI. Utilice la fórmula barométrica para:

(a) estimar la presión barométrica en la cima del monte Whitney en California (altitud: 4420 m, suponga una temperatura de 10 °C).

(b) mostrar que la presión barométrica disminuye un treintavo de su valor por cada aumento de altitud 27,4 m.

106. Si se escribe la ecuación de Van der Waals con el volumen como incógnita, se obtiene una ecuación cúbica.

(a) Deduzca la siguiente ecuación a partir de la Ecuación (6.26).

$$V^3 - n\left(\frac{RT + bP}{P}\right)V^2 + \left(\frac{n^2a}{P}\right)V - \frac{n^3ab}{P} = 0$$

(b) ¿Cuál es el volumen, expresado en litros, que ocupan 185 g de $CO_2(g)$ a la presión de 12,5 atm y 286 K? Para el $CO_2(g)$, $a = 3{,}59\ L^2\ atm\ mol^{-2}$ y $b = 0{,}0427\ L\ mol^{-1}$.

107. Una ecuación de estado para el $O_2(g)$ tiene la forma

$$P\overline{V} = RT\left[1 + \frac{B}{\overline{V}} + \frac{C}{\overline{V}^2}\right]$$

donde $\overline{V}$ es el volumen molar, $B = -21{,}89\ cm^3/mol$ y $C = 1230\ cm^6/mol$.

(a) Utilice la ecuación para calcular la presión ejercida por 1 mol de $O_2(g)$ confinado en un volumen de 500 cm^3 a 273 K.

(b) ¿Es consistente el valor obtenido en **(a)** con el que se indica para el $O_2(g)$ en la Figura 6.22? Razone su respuesta.

108. Un globo sonda es una bolsa de goma llena de $H_2(g)$ y con un conjunto de instrumentos (la carga). Como esta combinación de bolsa, gas y carga tiene una masa inferior a un volumen igual de aire, el globo asciende. Al ascender se expande. A partir de los siguientes datos establezca la altura máxima a la que puede elevarse un globo esférico: masa del globo 1200 g; carga, 1700 g, cantidad de $H_2(g)$ en el globo, 120 pie^3 en condiciones estándar, diámetro del globo en su altura máxima, 25 pies. 1 pie = 0,3048 m. La presión y temperatura del aire en función de la altitud son como sigue:

Alt., km	Presión, mb	Temp., K
0	$1,0 \times 10^3$	288
5	$5,4 \times 10^2$	256
10	$2,7 \times 10^2$	223
20	$5,5 \times 10^1$	217
30	$1,2 \times 10^1$	230
40	$2,9 \times 10^0$	250
50	$8,1 \times 10^{-1}$	250
60	$2,3 \times 10^{-1}$	256

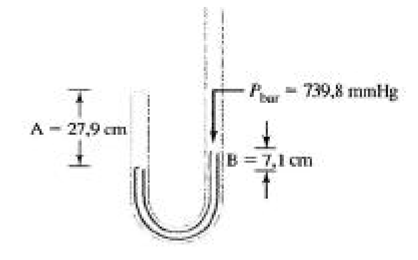
109. Una muestra de 0,156 g de una aleación de magnesio y aluminio se disuelve completamente en un exceso de HCl(aq). El $H_2(g)$ liberado se recoge sobre agua a 5 °C cuando la presión barométrica es 752 Torr. Después de recoger el gas, el agua y el gas se calientan gradualmente hasta la temperatura ambiente de 23 °C. La presión del gas recogido se iguala de nuevo con la presión barométrica de 752 Torr y su volumen resulta ser 202 mL. ¿Cuál es la composición centesimal de la aleación de magnesio y aluminio? (Presión de vapor del agua: 6,54 mmHg a 5 °C y 21,07 mmHg a 23 °C.)

Problemas de seminario

110. A continuación se muestra un esquema del aparato original de Boyle. Al comienzo del experimento, la longitud de la columna de aire de la izquierda (A) era de 30,5 cm y las alturas del mercurio en las dos ramas del tubo eran coincidentes. Al añadir mercurio a la rama derecha del tubo, apareció una diferencia en los niveles del mercurio (B) y el aire atrapado a la izquierda se comprimió hasta una longitud de la columna más corta (menor volumen). Por ejemplo, en el esquema A = 27,9 cm y B = 7,1 cm. Los valores de A y B que obtuvo Boyle, expresados en centímetros, son los siguientes:

A:	30,5	27,9	25,4	22,9	20,3
B:	0,0	7,1	15,7	25,7	38,3
A:	17,8	15,2	12,7	10,2	7,6
B:	53,8	75,4	105,6	147,6	224,6

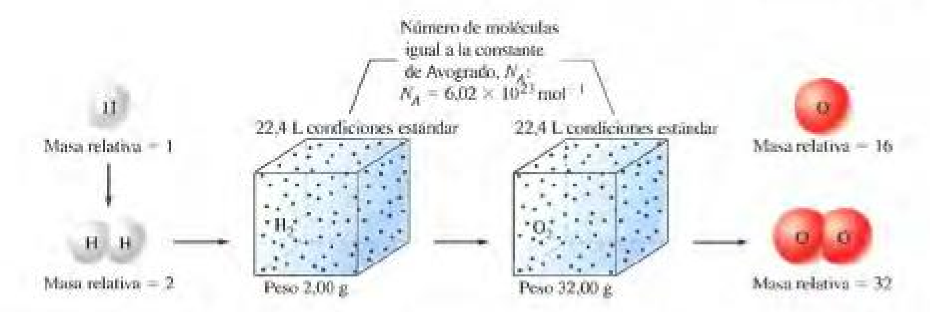
La presión barométrica en el momento del experimento era 739,8 mmHg. Suponiendo que la longitud de la columna de aire (A) es proporcional al volumen del aire, demuestre que de hecho estos datos siguen bastante bien la ley de Boyle.



111. Una forma alternativa de la Figura 6.6 es la representación de P frente a $1/V$. El gráfico resultante es una línea recta que pasa por el origen. Utilice los datos de Boyle del Problema de seminario 110 para dibujar esta línea recta. ¿De qué factores depende la *pendiente* de esta línea recta? Explíquelo.

112. En 1860, Stanislao Cannizaro demostró que la hipótesis de Avogadro podía utilizarse para establecer las masas atómicas de los elementos en compuestos *gaseosos*. Cannizaro tomó la masa del hidrógeno exactamente igual a la unidad y supuso que el hidrógeno existe como moléculas H_2 (masa molecular 2). A continuación determinó el volumen de $H_2(g)$ en condiciones estándar que tiene exactamente una masa de 2 g. Este volumen es 22,4 L. Entonces supuso que 22,4 L de cualquier otro gas tendrían el mismo número de moléculas que 22,4 L de $H_2(g)$ (Aquí es donde interviene la hipótesis de Avogadro). Finalmente pensó que la razón de la masa de 22,4 L de cualquier gas y la masa de 22,4 L de $H_2(g)$ debería ser igual a la de sus masas moleculres. El esquema que se muestra a continuación ilustra el razonamiento de Cannizaro para establecer la masa del oxígeno en 16. Los gases de la siguiente tabla contienen todos ellos el elemento X. Sus masas moleculares se obtuvieron por el método de Cannizaro. Utilice los datos de sus composiciones porcentuales para deducir la masa atómica de X. el número de átomos de X en cada una de las moléculas de gas y la identidad de X.

Compuesto	Masa Molecular, u	Porcentaje en masa de X, %
Fluoruro de nitrilo	65,01	49,4
Fluoruro de nitrosilo	49,01	32,7
Fluoruro de tionilo	86,07	18,6
Fluoruro de sulfurilo	102,07	31,4



113. La ecuación $d/P = M/RT$, que puede obtenerse a partir de la Ecuación (6.14), indica que la razón de la densidad (d) y la presión (P) de un gas a temperatura constante es una constante. Los siguientes datos de densidades de un gas se obtuvieron para el O_2(g) a varias presiones a 273,15 K.

P, mmHg:	760,00	570,00	380,00	190,00
d, g/L:	1,428962	1,071485	0,714154	0,356985

(a) Calcule los valores de d/P y, mediante un gráfico o cualquier otro procedimiento, determine el valor ideal para el término d/P de O_2(g) a 273,15 K.
[*Sugerencia:* el valor ideal es el que corresponde a un gas perfecto (ideal).]
(b) Utilice el valor de d/P obtenido en el apartado (a) para calcular un valor preciso del peso atómico del oxígeno y compare este valor con el que está en la contracubierta delantera.



Ejercicios multimedia

114. **(a)** Véase la presentación interactiva **Movimiento de un gas** *(e-Capítulo 6.1)* y enumérense las distintas fuerzas que experimentan las moléculas. **(b)** ¿Podría tener alguna de estas fuerzas una naturaleza atractiva? **(c)** ¿En qué condiciones modificarán las fuerzas atractivas la presión del sistema predicha por la ley de los gases ideales?

115. Utilice la simulación **Comportamiento del gas ideal** *(e-Capítulo 6.3)* para simular las relaciones entre las variables que intervienen en la ley de los gases ideales. ¿Qué pareja de variables, representadas una frente a la otra, proporcionan datos que se ajustan a una línea recta? Proponga un método para obtener la constante de los gases ideales a partir de esta actividad.

116. Considere la reacción de la azida de sodio sólida mostrada en la película **Bolsas de aire (air bags)** *(e-Capítulo 6.5)*. **(a)** Calcule el volumen de gas producido en la reacción de 30 gramos de azida de sodio a la presión de una atmósfera y temperatura de 25 °C. **(b)** Si la naturaleza exotérmica de la reacción hiciese elevarse la temperatura a 100 °C, cuál sería la presión resultante en el propio volumen de la bolsa de aire?

117. **(a)** Utilice la simulación de la **Distribución de Boltzmann** *(e-Capítulo 6.7)* para confirmar la relación dada en la Ecuación (6.20). Para ello determine el valor de u_{rm} cada gas a temperatura constante y represente este valor frente a la raíz cuadrada de las masas moleculares de los distintos gases. **(b)** ¿Cuál es la pendiente de este gráfico y cómo se confirma la relación descrita por la Ecuación (6.20)? **(c)** ¿Se cumple la relación a más de una temperatura?

118. En la película **Difusión del vapor de bromo** *(e-Capítulo 6.8)* las moléculas de la fase gaseosa experimentan una resistencia a propagarse en sentido ascendente. **(a)** ¿Cuál es el motivo principal de la resistencia a la propagación ascendente del bromo en el tubo de ensayo? **(b)** Describa la diferencia entre esta resistencia a la propagación con la que aparece al efundirse un gas. ¿Cuáles son la propiedades físicas de un gas que influyen en las velocidades de difusión y efusión?

7 Termoquímica

Contenido



Un chorro de agua hirviendo transfiere calor a un cubo de hielo, haciendo que funda. La transferencia de calor entre las sustancias es un aspecto importante de la termoquímica.

El gas natural está formado principalmente por metano, CH_4. Como se vio en el Capítulo 4, la combustión completa de un hidrocarburo como el metano proporciona dióxido de carbono y agua como productos. Hay otro "producto" más importante en esta reacción que no se ha mencionado previamente: el calor. Podemos utilizar este calor para obtener agua caliente en un calentador de agua, para calentar una casa o para cocinar los alimentos.

▶ La termoquímica forma parte de una disciplina más amplia denominada *termodinámica*. En los Capítulos 20 y 21 se examinan los aspectos fundamentales de la termodinámica.

La *termoquímica* es una rama de la química que estudia los efectos caloríficos de las reacciones químicas y la mayor parte de este capítulo trata de la determinación cuantitativa del calor mediante medidas y cálculos. Algunos de estos cálculos permitirán determinar de forma indirecta una cantidad de calor que sería difícil o imposible de medir directamente. Este tipo de cálculos, que se apoyan en recopilaciones de tablas de datos, volverán a aparecer más adelante en el texto. Finalmente, con los conceptos introducidos en este

capítulo, se puede contestar a un gran número de cuestiones prácticas, tales como por qué el gas natural es mejor combustible que el carbón y por qué el contenido energético de las grasas es mayor que el de los hidratos de carbono y proteínas.

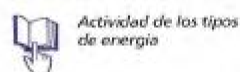
7.1 Términos básicos en termoquímica

En esta sección se introducen y definen algunos términos básicos; la mayoría de estos términos se describirán con más detalle en las secciones siguientes. Al ir avanzando en el capítulo, se entenderá mejor el significado de estos términos.

La parte del universo objeto de nuestro estudio se denomina **sistema**. Un sistema puede ser tan grande como los océanos de la Tierra o tan pequeño como el contenido de un matraz. La mayor parte de los sistemas que estudiaremos serán pequeños. Fijaremos nuestra atención en las interacciones del sistema, es decir, en la transferencia de *energía* (como calor y trabajo) y *materia* entre el sistema y sus alrededores. Los **alrededores** son la parte del universo donde se manifiestan estas interacciones. La Figura 7.1 muestra los tres tipos de sistemas más comunes, en primer lugar tal como los vemos y en segundo lugar en la forma abstracta que los químicos utilizan. El sistema de la Figura 7.1a es un sistema *abierto*, puede intercambiar libremente energía y materia con sus alrededores. El sistema de la Figura 7.1b es un sistema *cerrado*, puede intercambiar energía con sus alreddedores pero no puede intercambiar materia. El sistema de la Figura 7.1c es una aproximación de un sistema *aislado*, sistema que no puede interaccionar con sus alrededores.



▲ **Sistema aislado**
No hay interacciones a través de las paredes del sistema.





▶ FIGURA 7.1
Los sistemas y sus alrededores
(a) Sistema abierto. El vaso de café caliente cede calor a los alrededores; se enfría. También se transfiere materia en forma de vapor de agua.
(b) Sistema cerrado. El erlenmeyer de café caliente con tapón cede calor a los alrededores; se enfría. Al estar tapado no se escapa vapor de agua y no hay transferencia de materia.
(c) Sistema aislado. El café caliente del termo es una aproximación de un sistema aislado. No se escapa vapor de agua y, al menos durante un tiempo, se transfiere muy poco calor a los alrededores. (Con el tiempo el café del termo se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente.)

En esta sección diremos algo más, de manera general, sobre la energía y su relación con el trabajo. Como muchos otros términos científicos, *energía* viene del griego y significa "capacidad de actuar". **Energía** es la capacidad de realizar un trabajo. Un **trabajo** se realiza cuando una fuerza actúa a lo largo de una distancia. Los objetos que se mueven realizan trabajo cuando frenan su movimiento o se detienen. Así, se realiza trabajo cuando una bola de billar choca con otra y la pone en movimiento. La energía de un objeto en movimiento se denomina **energía cinética**: la palabra *cinética* significa "movimiento" en griego. La energía cinética de un objeto está relacionada con su masa (m) y velocidad (u) mediante la primera de las ecuaciones que se muestran a continuación; el trabajo (w) está relacionado con la fuerza [masa (m) $\times$ aceleración (a)] y la distancia (d) por la segunda de las ecuaciones.

$$\text{energía cinética} = \frac{1}{2} \times m(\text{kg}) \times [u(\text{m/s})]^2 \tag{7.1}$$

$$\text{trabajo} = \text{fuerza} \times \text{distancia} = [m(\text{kg}) \times a(\text{m s}^{-2})] \times d(\text{m})$$

Cuando se establecen las unidades en la expresiones del trabajo y la energía se obtiene en ambos casos kg $\text{m}^2\ \text{s}^{-2}$. Esto corresponde a la unidad SI de energía denominada julio (J), es decir, 1 *julio*(J) = 1 kg $\text{m}^2\ \text{s}^{-2}$.

La pelota botando de la Figura 7.2 sugiere algo sobre la naturaleza de la energía y el trabajo. Al comienzo, para subir la pelota hasta la posición inicial debemos aplicar una fuerza a lo largo de una distancia (para vencer la fuerza de la gravedad). El trabajo que realizamos se "almacena" en la pelota como energía. Esta energía almacenada tiene el potencial de realizar un trabajo cuando es liberada y por ello se la denomina energía potencial. **Energía potencial** es la energía debida a las condiciones, posición o composición; es una energía asociada a las fuerzas de atracción o repulsión entre objetos.

Cuando soltamos la pelota, la fuerza de la gravedad la atrae en dirección al centro de la Tierra y la pelota se cae. La energía potencial se convierte en energía cinética durante esta caída. La energía cinética alcanza su máximo cuando la pelota golpea el suelo. En el rebote, la energía cinética de la pelota disminuye (la pelota va más lenta) y su energía potencial aumenta (la pelota sube). Si la colisión de la pelota con el suelo fuese perfectamente *elástica*, como las colisiones entre las moléculas de la teoría cinético-molecular, la suma de las energías potencial y cinética de la bola permanecería constante. La bola alcanzaría su altura máxima en todos los rebotes y estaría botando indefinidamente. Pero sabemos que esto no sucede. La pelota que bota pronto se detiene. Toda la energía inicialmente invertida en la pelota como energía potencial (al elevar la pelota hasta su posición inicial) aparece más tarde como energía cinética adicional de los átomos y moléculas que constituyen la pelota, el suelo y el aire circundante. Esta energía cinética asociada con el movimiento al azar de las moléculas se denomina **energía térmica**.



▶ FIGURA 7.2
Energía potencial y energía cinética
La energía de una pelota de tenis que está botando cambia continuamente de energía cinética a potencial y viceversa. La energía potencial es máxima en el punto más alto de cada rebote, y la energía cinética es máxima en el momento del impacto. La suma de energía cinética y energía potencial disminuye con cada rebote, mientras que las energías térmicas de la pelota y los alrededores aumentan. En poco tiempo la pelota se para.

En general, como indica la teoría cinética de los gases, la energía térmica es proporcional a la temperatura del sistema. Cuánto más se muevan las moléculas del sistema, más caliente estará la muestra y mayor será su energía térmica. Sin embargo, la energía térmica del sistema también depende del número de partículas, de modo que una muestra pequeña a temperatura alta (por ejemplo, una taza de café a 75 °C) puede tener menos energía térmica que una muestra grande a temperatura más baja (por ejemplo, una piscina a 30 °C). Es necesario, por tanto, diferenciar bien la temperatura y la energía térmica.

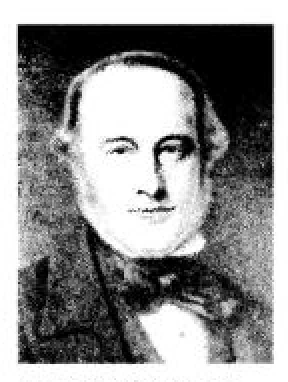
Igualmente importante es establecer una distinción entre los cambios de energía causados por la acción de fuerzas que realizan desplazamientos (*trabajo*) y los debidos al intercambio de energía térmica (*calor*). En las dos secciones siguientes se estudiarán varios temas relacionados con el calor y a continuación los relacionados con el trabajo.



7.2 Calor

Calor es la energía que se intercambia entre un sistema y sus alrededores como resultado de una diferencia de temperaturas. La energía, en forma de calor, pasa desde el cuerpo más caliente (con una temperatura más alta) hasta el cuerpo más frío (con una temperatura más baja). A nivel molecular, las moléculas del cuerpo más caliente ceden energía cinética a través de colisiones a las moléculas del cuerpo más frío. La energía térmica se transfiere, es decir, el calor "fluye" hasta que se igualan los valores medios de las energías cinéticas moleculares de los dos cuerpos, hasta que las temperaturas se igualan. El calor, como el trabajo, describe la energía en tránsito entre un sistema y sus alrededores.

La transferencia de calor puede causar no solamente una variación de temperatura, sino que, en algunos casos, puede modificar el estado de la materia. Por ejemplo, cuando se calienta un sólido, las moléculas, átomos o iones del sólido se mueven más intensamente y llegan a desligarse de sus vecinas venciendo las fuerzas atractivas existentes entre ellas. Para vencer estas fuerzas atractivas hace falta energía. La temperatura permanece constante durante el proceso de fusión mientras que la transferencia de energía térmica (calor) se utiliza para vencer las fuerzas que mantienen unido al sólido. Los procesos que tienen lugar a temperatura constante se dice que son *isotermos*. Si continúa el flujo de calor cuando el sólido ha fundido por completo, se elevará la temperatura del líquido resultante.



▲ James Joule (1818-1889), un científico aficionado
La principal ocupación de Joule fue dirigir una fábrica de cerveza, pero también realizó investigación científica en un laboratorio casero. Sus precisas medidas de las cantidades de calor sentaron las bases de la ley de la conservación de la energía.

Aunque habitualmente utilizamos expresiones como "se pierde calor," "se gana calor," "fluye calor"y "el sistema cede calor a los alrededores," no debe pensar que estas afirmaciones significan que un sistema contiene calor. Esto no es cierto. Como se verá en la Sección 7.5, la energía contenida en un sistema es una magnitud denominada energía interna. El calor es simplemente una posible forma de *transferir* una cantidad de energía a través de las paredes que separan un sistema de sus alrededores.

Es razonable esperar que la cantidad de energía calorífica, q, que hace falta para modificar la temperatura de una sustancia dependa de

- cuánto deba cambiar la temperatura
- la cantidad de sustancia
- la naturaleza de la sustancia (tipo de átomos o moléculas).

Históricamente, la cantidad de calor necesaria para modificar un grado Celsius la temperatura de un *gramo* de agua fue llamada **caloría (cal)**. La caloría es una unidad de energía pequeña y la unidad *kilocaloría* (kcal) ha sido también ampliamente utilizada. La unidad SI para el calor es simplemente la unidad SI de energía básica, el julio (J).

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J} \tag{7.2}$$

Aunque en este texto utilizaremos casi exclusivamente el julio, debe conocer también la caloría. Aparece frecuentemente en la bibliografía científica antigua y todavía se la utiliza en algunas ocasiones. Además, se suelen utilizar las kilocalorías para medir el contenido energético de los alimentos.

La cantidad de calor necesaria para modificar un grado la temperatura de un sistema se llama **capacidad calorífica** del sistema. Si el sistema es un mol de sustancia, se puede utilizar el término *capacidad calorífica molar*. Si es un gramo de sustancia, recibe el nombre de *capacidad calorífica específica* o más frecuentemente **calor específico.*** El calor específico del *agua* depende un poco de la temperatura, pero su valor en el intervalo de 0 a 100 °C es aproximadamente

$$\frac{1{,}00\ \text{cal}}{\text{g}\ °\text{C}} = 1\ \text{cal g}^{-1}\ °\text{C}^{-1} = \frac{4{,}18\ \text{J}}{\text{g}\ °\text{C}} = 4{,}18\ \text{J g}^{-1}\ °\text{C}^{-1} \qquad (7.3)$$

En el Ejemplo 7.1 nuestro objetivo es calcular una cantidad de calor, basada en la masa que tenemos de una sustancia, el calor específico de esa sustancia y su variación de temperatura. En otros problemas posteriores de este capítulo, realizaremos de forma rutinaria y como parte de problemas más largos, cálculos como el del Ejemplo 7.1.

EJEMPLO 7.1

Cálculo de una cantidad de calor. ¿Cuánto calor hace falta para elevar la temperatura de 7,35 g de agua de 21,0 a 98,0 °C? (Suponga que el calor específico del agua en este intervalo de temperatura es 4,18 J g^{-1} °C^{-1}.)

Solución

El calor específico es la capacidad calorífica de 1,00 g de agua: $\frac{4{,}18\ \text{J}}{\text{g agua}\ °\text{C}}$. La capacidad calorífica del sistema (7,35 g de agua) es $7{,}35\ \cancel{\text{g agua}} \times \frac{4{,}18\ \text{J}}{\cancel{\text{g agua}}\ °\text{C}} = 30{,}7\ \frac{\text{J}}{°\text{C}}$. El cambio de temperatura del sistema necesario es $(98{,}0 - 21{,}0)\ °\text{C} = 77{,}0\ °\text{C}$. El calor necesario para conseguir este cambio de temperatura $= 30{,}7\ \frac{\text{J}}{\cancel{°\text{C}}} \times 77{,}0\ \cancel{°\text{C}} = 2{,}36 \times 10^3\ \text{J}$

Ejemplo Práctico A: ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios (kJ) hace falta para elevar la temperatura de 237 g de hielo desde 4,0 hasta 37,0 °C (temperatura del cuerpo humano)?

Ejemplo Práctico B: ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios (kJ) hace falta para elevar la temperatura de 2,50 kg de Hg(l) de −20,0 a −6,0 °C? Suponga para Hg(l) una densidad de 13,6 g/mL y una capacidad calorífica molar de 28,0 J mol^{-1} °C^{-1}.

El razonamiento utilizado en el Ejemplo 7.1 puede resumirse en la siguiente ecuación básica, que relaciona una masa de sustancia, una variación de temperatura y una cantidad de calor.

$$\text{cantidad de calor} = \underbrace{\text{masa de sustancia} \times \text{calor específico}}_{\text{capacidad calorífica} = C} \times \text{variación de temp.} \qquad (7.4)$$

► La letra griega *delta*, Δ, indica un *cambio* de una magnitud.

$$q = m \times \text{calor específico} \times \Delta T = C \times \Delta T \qquad (7.5)$$

* El significado original del calor específico era el de una *razón:* la cantidad de calor necesaria para cambiar la temperatura de una cierta masa de sustancia dividida por la cantidad de calor necesaria para conseguir la misma variación de temperatura en la misma masa de agua. Con esta definición el calor específico no tendría unidades. El significado visto aquí es el utilizado más frecuentemente.

En la Ecuación (7.5), la variación de temperatura se expresa como $\Delta T = T_f - T_i$, donde T_f es la temperatura final y T_i es la temperatura inicial.

▶ El símbolo > significa "mayor que" y < significa "menor que."

Cuando la temperatura de un sistema aumenta ($T_f > T_i$), ΔT es *positivo*. Un valor *positivo* de q significa que el sistema absorbe o *gana* calor. Cuando la temperatura de un sistema disminuye ($T_f < T_i$), ΔT es *negativo*. Un valor *negativo* de q significa que el sistema cede o *pierde* calor a los alrededores.

Otro concepto que interviene en los cálculos de cantidades de calor es la **ley de la conservación de la energía**: en las interacciones entre un sistema y sus alrededores, la energía total permanece *constante*, la energía ni se crea ni se destruye. Aplicado al intercambio de calor esto significa que

$$q_{sistema} + q_{alrededores} = 0 \tag{7.6}$$

Así, el calor que *pierde* un sistema lo *ganan* sus alrededores y viceversa.

$$q_{sistema} = -q_{alrededores} \tag{7.7}$$



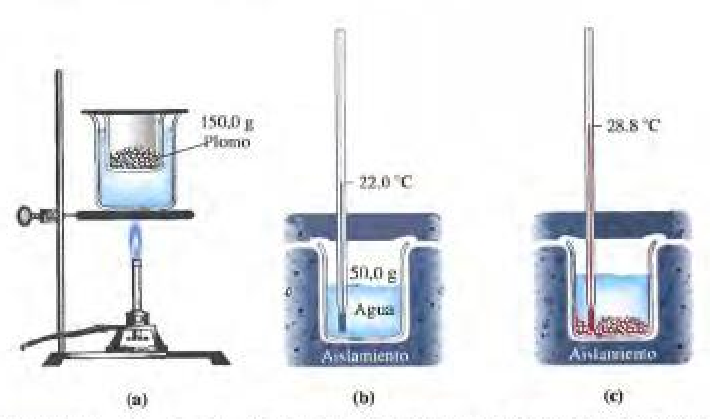
Simulación de las curvas de calentamiento y enfriamiento

Determinación experimental de calores específicos

Veamos ahora cómo se utiliza la ley de la conservación de la energía en el experimento representado en la Figura 7.3. El objetivo es la determinación del calor específico del metal plomo. La transferencia de energía en forma de calor del plomo al agua, que está más fría, hace que la temperatura del plomo disminuya y la del agua aumente, hasta que el plomo y el agua se encuentren a la misma temperatura. Puede considerarse como sistema o bien el plomo, o bien el agua. Si consideramos que el plomo es el sistema, podemos escribir $q_{plomo} = q_{sistema}$. Además, si el plomo y el agua se mantienen aislados térmicamente se puede suponer $q_{agua} = q_{alrededores}$. Entonces aplicando la Ecuación (7.7) se obtiene

$$q_{plomo} = -q_{agua} \tag{7.8}$$

El cálculo se completa en el Ejemplo 7.2.



▲ FIGURA 7.3 **Determinación del calor específico del plomo. Ilustración del Ejemplo 7.2**
(a) Se calienta una muestra de 150 g de plomo hasta la temperatura de ebullición del agua (100,0 °C).
(b) Se añade una muestra de 50 g de agua a un vaso que está térmicamente aislado y se mide su temperatura, resultando ser 22,0 °C.
(c) Se echa el plomo caliente en el agua fría, la temperatura de la mezcla final plomo-agua es 28,8 °C.

TABLA 7.1 Calores específicos de varios elementos en estado sólido (en J g^{-1} °C^{-1})

Metales	
Plomo	0,128
Cobre	0,385
Hierro	0,449
Aluminio	0,903
Magnesio	1,024
No metales	
Selenio	0,321
Sulfuro	0,706
Fósforo	0,777
Metaloides	
Telurio	0,202
Arsénico	0,329

EJEMPLO 7.2

Determinación de un calor específico a partir de datos experimentales. Utilice los datos de la Figura 7.3 para calcular el calor específico del plomo.

Solución

Primero se utiliza la Ecuación (7.6) para calcular q_{agua}:

$$q_{agua} = 50,0 \text{ g agua} \times \frac{4,18 \text{ J}}{\text{g agua °C}} \times (28,8 - 22,0) \text{ °C} = 1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

A partir de la Ecuación (7.8) se puede escribir

$$q_{plomo} \times q_{agua} = -1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

Ahora aplicando de nuevo la Ecuación (7.6) obtenemos

$$q_{plomo} = 150,0 \text{ g plomo} \times \text{calor específico del plomo} \times (28,8 - 100,0) \text{ °C}$$
$$= 1,4 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{calor específico del plomo} = \frac{-1,4 \times 10^3 \text{ J}}{150,0 \text{ g plomo} \times (28,8 - 100,0) \text{ °C}}$$
$$= \frac{-1,4 \times 10^3 \text{ J}}{150,0 \text{ g plomo} \times -71,2 \text{ °C}} = 0,13 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$$

Ejemplo práctico A: Cuando se añade 1,00 kg de plomo a 100,0 °C (calor específico = 0,13 J g^{-1} °C^{-1}) a cierta cantidad de agua a 28,5 °C, la temperatura final de la mezcla plomo-agua es 35,2 °C. ¿Qué masa de agua hay?

Ejemplo práctico B: Se añade una muestra de 100,0 g de cobre a 100,0 °C (calor específico = 0,385 J g^{-1} °C^{-1}) a 50,0 g de agua a 26,5 °C. ¿Cuál es la temperatura final de la mezcla cobre-agua?

RECUERDE ▶ que si conocen cuatro cualesquiera de las cinco magnitudes, q, m, calor específico, T_f y T_i, puede resolver la Ecuación (7.5) despejando la que le falta.



▲ Un cubo de hielo descongelándose sobre un bloque de una aleación de aluminio.

Significado de los valores de los calores específicos

La Tabla 7.1 muestra los calores específicos de varios elementos sólidos. El calor específico del aluminio, relativamente alto comparado con el de los otros metales, ayuda a explicar su utilización en productos diseñados para descongelar rápidamente alimentos congelados. El aluminio sólo se enfría lentamente mientras transfiere calor al alimento congelado, que descongela más rápidamente que cuando está simplemente expuesto al aire.

Debido a su mayor complejidad a nivel molecular, los compuestos tienen generalmente más formas de almacenar la energía interna que los elementos; y tienden a tener valores de la capacidad calorífica más altos. El agua, por ejemplo, tiene un calor específico treinta veces mayor que el del plomo. Se necesita una cantidad mucho mayor de calor para modificar la temperatura de una muestra de agua que para una muestra de igual masa de un metal. Volviendo al ejemplo de la descongelación de alimentos, se puede esperar una descongelación más rápida de un alimento congelado si está sumergido en agua a temperatura ambiente que si está sólo expuesto a aire a temperatura ambiente.

Una consecuencia medioambiental del alto valor del calor específico del agua es el efecto de los lagos grandes en el clima local. Como un lago necesita mucho más tiempo para calentarse en verano y para enfriarse en invierno que otros tipos de terreno, las temperaturas son más frescas en verano y más cálidas en invierno en la orilla del lago que en las zonas más apartadas de él.

7.3 Calores de reacción y calorimetría

En la Sección 7.1 se introdujo el concepto de energía térmica, energía cinética asociada con el movimiento al azar de las moléculas. Otro tipo de energía que contribuye a la energía interna de un sistema es la **energía química**. Esta es la energía asociada con los en-

laces químicos y las atracciones intermoleculares. Si pensamos que una reacción química es un proceso consistente en la ruptura de algunos enlaces químicos y la formación de otros nuevos, podemos esperar, en general, que cambie la energía química de un sistema como consecuencia de una reacción. Más aún, podemos esperar que parte de esta variación de energía se manifieste como calor. Un **calor de reacción**, q_r, es la cantidad de calor intercambiado entre un sistema y sus alrededores cuando tiene lugar una reacción química en el seno del sistema, a *temperatura constante*. Una de las reacciones más estudiadas es la reacción de combustión. Es una reacción tan común que frecuentemente se utiliza el término *calor de combustión* para referirse al calor liberado en una reacción de combustión.

Si una reacción tiene lugar en un sistema *aislado*, es decir, en un sistema que no intercambia materia o energía con sus alrededores, la energía térmica del sistema se modifica como consecuencia de la reacción y se produce un aumento o disminución de la temperatura. Imagine ahora que se permite al sistema previamente aislado interaccionar con sus alrededores. El calor de reacción es la cantidad de calor intercambiada entre el sistema y sus alrededores al reestablecerse en el sistema su temperatura inicial. En la práctica, el sistema no recupera físicamente su temperatura inicial, sino que se calcula la cantidad de calor que se *intercambiaría* si esto sucediese. Esto se hace por medio de una sonda (un termómetro) situada dentro del sistema, que registra la variación de temperatura ocasionada por la reacción.

En este momento conviene introducir dos términos muy utilizados para referirse a los calores de reacción. Una reacción **exotérmica** es la que produce un aumento de la temperatura en un sistema aislado o hace que un sistema no aislado ceda calor a los alrededores. El calor de reacción de una reacción exotérmica es una magnitud negativa ($q_r < 0$). Una reacción **endotérmica** es la que produce una disminución de la temperatura del sistema aislado o hace que un sistema no aislado gane calor a costa de los alrededores. En este caso, el calor de reacción es una magnitud positiva ($q_r > 0$). La Figura 7.4 muestra una reacción exotérmica y otra endotérmica.

Los calores de reacción se determinan experimentalmente en un dispositivo para medir cantidades de calor denominado **calorímetro**. Veremos dos tipos de calorímetros en esta sección y consideraremos a ambos como sistemas *aislados*.



(a)



(b)

▲ FIGURA 7.4
Reacciones exotérmicas y endotérmicas
(a) Reacción exotérmica.
La cal apagada [$Ca(OH)_2$] se obtiene por la reacción entre el agua y la cal viva (CaO). Los reactivos se mezclan a temperatura ambiente, pero la temperatura de la mezcla sube hasta 40,5 °C.

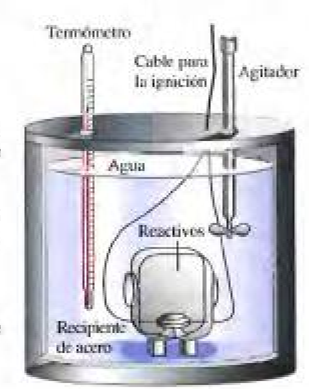
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

(b) Reacción endotérmica.
Cuando se mezclan $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O(s)$ y $NH_4Cl(s)$ a temperatura ambiente, la temperatura desciende a 5,8 °C debido a la reacción:

$$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O(s) + 2\,NH_4Cl(s) \longrightarrow BaCl_2 \cdot 2\,H_2O(s) + 2\,NH_3(aq) + 8\,H_2O(l)$$

Bomba calorimétrica

El tipo de calorímetro que se muestra en la Figura 7.5 se llama **bomba calorimétrica** y está especialmente diseñado para medir el calor desprendido en una reacción de combustión. El *sistema* está formado por todo lo que se encuentra dentro de la doble pared exterior del calorímetro, incluyendo el recipiente de acero y sus contenidos, el agua en



▶ FIGURA 7.5 **Una bomba calorimétrica**
Se inserta un alambre de hierro en la muestra que está en la parte inferior del recipiente de acero. Este recipiente se monta y se llena con $O_2(g)$ a alta presión. Después se sumerje en agua dentro del calorímetro y se mide la temperatura inicial. Un pulso corto de corriente eléctrica calienta la muestra hasta que comienza a arder. Después de la combustión se mide la temperatura final del dispositivo calorimétrico.
Como la mezcla de reacción está confinada en el recipiente de acero que tiene un volumen fijo, se dice que la reacción tiene lugar a *volumen constante*. En la Sección 7.6 se examina el significado de este hecho.

RECUERDE ▶ que la temperatura de una mezcla de reacción suele cambiar durante la reacción y es necesario que la mezcla recupere su temperatura inicial (real o hipotéticamente) antes de establecer cuánto calor se intercambia con los alrededores.

la que está sumergido este recipiente, el termómetro, el agitador, etc. El sistema está *aislado* de sus alrededores. Cuando tiene lugar la reacción de combustión, la energía química se transforma en energía térmica y la temperatura del sistema aumenta. Como se acaba de precisar, el calor de la reacción es la cantidad de calor que el sistema debería *ceder* a sus alrededores para recuperar su temperatura inicial. A su vez, esta cantidad de calor es exactamente el valor *opuesto* de la energía térmica ganada por la bomba calorimétrica y sus contenidos ($q_{calorím}$).

$$q_r = -q_{calorím} \text{ (donde } q_{calorím} = q_{recipiente} + q_{agua} \cdots) \qquad (7.9)$$

Si montamos la bomba calorimétrica exactamente igual cada vez que la utilizamos, es decir, empleamos el mismo recipiente, la misma cantidad de agua, etc., podemos definir una *capacidad calorífica de la bomba calorimétrica*. Esta es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Celsius la temperatura del conjunto del calorímetro. Cuando multiplicamos esta capacidad calorífica por el incremento de temperatura observado, obtenemos $q_{calorím}$.


Simulación de una bomba calorimétrica

$$q_{calorím} = \text{capacidad calorífica del calorímetro} \times \Delta T \qquad (7.10)$$

Y, entonces, a partir de $q_{calorím}$ establecemos q_r, como se hace en el Ejemplo 7.3, en el que se determina el calor de combustión de la sacarosa (azúcar).

EJEMPLO 7.3

Determinación de un calor de reacción a partir de datos de una bomba calorimétrica. La combustión de 1,010 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en una bomba calorimétrica hace que la temperatura se eleve de 24,92 hasta 28,33 °C. La capacidad calorífica del conjunto del calorímetro es 4,90 kJ/°C. (a) ¿Cuál es el calor de combustión de la sacarosa, expresado en kilojulios por mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$? (b) Verifique la frase publicitaria de los productores del azúcar que una cucharadita de azúcar (aproximadamente 4,8 g) sólo contiene 19 calorías.

Solución

(a) Primero podemos calcular $q_{calorím}$ con la Ecuación (7.10).

$$q_{calorím} = 4{,}90 \text{ kJ/°C} \times (28{,}33 - 24{,}92)\text{°C} = (4{,}90 \times 3{,}41)\text{kJ} = 16{,}7 \text{ kJ}$$

Ahora utilizando la Ecuación (7.9) se obtiene

$$q_r = -q_{calorím} = -16{,}7 \text{ kJ}$$

Este es el calor de combustión de la muestra de 1,010 g.
Por gramo de $C_{12}H_{22}O_{11}$

$$q_r = \frac{-16{,}7 \text{ kJ}}{1{,}010 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}} = -16{,}5 \text{ kJ/g } C_{12}H_{22}O_{11}$$

Por mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$

$$q_r = \frac{-16{,}5 \text{ kJ}}{\text{g } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{342{,}3 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}}$$
$$= -5{,}65 \times 10^3 \text{ kJ/mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$

(b) Para determinar el contenido calórico de la sacarosa podemos utilizar el calor de combustión por gramo de la sacarosa obtenido en el apartado (a), junto con un factor para pasar de kilojulios a kilocalorías. Como 1 cal = 4,184 J, 1 kcal= 4,184 kJ.

$$? \text{ kcal} = \frac{4{,}8 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{\text{cucharita}} \times \frac{-16{,}5 \text{ kJ}}{\text{g } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1 \text{ kcal}}{4{,}184 \text{ kJ}} = -19 \text{ kcal/cucharita}$$

Una caloría en nutrición son realmente 1000 cal, o 1 kcal. Por consiguiente, la frase publicitaria es cierta.

Ejemplo práctico A: La vainillina es un componente natural de la vainilla, que se prepara para utilizarla en sabores artificiales a vainilla. La combustión de 1,013 g de vainillina, $C_8H_8O_3$, en la misma bomba calorimétrica del Ejemplo 7.3, hace que la temperatura se eleve desde 24,89 a 30,09 °C. ¿Cuál es el calor de combustión de la vainillina, expresado en kilojulios por mol de $C_8H_8O_3$?

Ejemplo práctico B: La combustión de una muestra de 1,176 g de ácido benzoico ($HC_7H_5O_2$) en una bomba calorimétrica ocasiona un *incremento* de la temperatura de 4,96 °C. ¿Cuál es la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica? El calor de combustión del ácido benzoico es −26,42 kJ/g.

▶ La capacidad calorífica de una bomba calorimétrica debe determinarse experimentalmente.



▲ FIGURA 7.6
Un calorímetro de plástico
La mezcla reactiva está dentro del vaso interior. El vaso exterior de poliestireno proporciona un mejor aislamiento térmico del aire circundante. El vaso está cerrado mediante una tapa de corcho. A través de ella se insertan un termómetro y un agitador hasta sumergirse en la mezcla de reacción.
La reacción en el calorímetro tiene lugar a presión constante. En la Sección 7.6 se estudian las diferencias entre las reacciones a volumen constante y a presión constante.

El calorímetro de "vaso de poliestireno"

En los laboratorios de química general es mucho más probable que se encuentre con un sencillo calorímetro como el de la Figura 7.6, que con una bomba calorimétrica. Se mezclan los reactivos (generalmente en disolución acuosa) en un vaso de poliestireno y se mide la variación de temperatura. El poliestireno es un buen aislante térmico, así que hay muy poca transferencia de calor del vaso al aire circundante. Consideramos el sistema formado por el vaso y su contenido como un sistema *aislado*.

Al igual que con la bomba calorimétrica, se define el calor de reacción como la cantidad de calor que se intercambiaría con los alrededores al recuperar el calorímetro su temperatura inicial. Pero, de nuevo, el calorímetro *no* recupera físicamente sus condiciones iniciales. Simplemente se toma como calor de la reacción el *valor opuesto* de la cantidad de calor que ocasiona la variación de temperatura en el calorímetro. Es decir, se utiliza la Ecuación (7.9): $q_r = -q_{calorim}$.

En el Ejemplo 7.4 hacemos ciertas suposiciones para simplificar los cálculos, pero en medidas más precisas no se harían estas simplificaciones (*véase* el Ejercicio 45).

EJEMPLO 7.4

Determinación de un calor de reacción a partir de datos calorimétricos. La reacción clave en la neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte es la combinación de $H^+(aq)$ y $OH^-(aq)$ para dar agua (recuerde la Sección 5.3).

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l)$$

A un calorímetro de vaso de poliestireno se añaden dos disoluciones: 100,0 mL de HCl(aq) 1,00 M y 100,0 mL de NaOH(aq) 1,00 M, ambas a 21,1 °C, y se permite que reaccionen. La temperatura aumenta hasta 27,8 °C. Determine el calor de reacción para la reacción de neutralización, por mol de H_2O formado. ¿Cómo es la reacción, exotérmica o endotérmica?

Además de suponer que el calorímetro es un sistema aislado, suponga que todo lo que absorbe calor en el sistema son los 200,0 mL de agua. Esta suposición no tiene en cuenta que se forman 0,10 mol de NaCl y 0,10 mol de agua, que la densidad de la disolución NaCl(aq) resultante no es exactamente 1,00 g/mL, y que su calor específico no es exactamente 4,18 $J\,g^{-1}\,°C^{-1}$. Tampoco tiene en cuenta la pequeña capacidad calorífica del vaso de poliestireno.

Solución

Como la reacción es una reacción de neutralización, llamemos al calor de reacción q_{neutr}. Ahora, según la Ecuación (7.9), $q_{neutr} = -q_{calorim}$ y si hacemos las suposiciones que se acaban de indicar,

$$q_{calorim} = 200{,}0\text{ mL} \times \frac{1{,}00\text{ g}}{\text{mL}} \times \frac{4{,}18\text{ J}}{\text{g °C}} \times (27{,}8 - 21{,}1)\text{ °C} = 5{,}6 \times 10^3\text{ J}$$

$$q_{neutr} = -q_{calorim} = -5{,}6 \times 10^3\text{ J} = -5{,}6\text{ kJ}$$

La cantidad de H^+ que hay en 100,0 mL de HCl 1,00 M es

$$?\text{ mol H}^+ = 0{,}1000\text{ L} \times \frac{1{,}00\text{ mol HCl}}{1\text{ L}} \times \frac{1\text{ mol H}^+}{1\text{ mol HCl}} = 0{,}100\text{ mol H}^+$$

Análogamente, en 100,0 mL de NaOH 1,00 M hay 0,100 mol de OH^-. Por tanto, los H^+ y OH^- se combinan formándose 0,100 mol de H_2O. (H^+ y OH^- están en proporciones *estequiométricas*: ninguno está en exceso)
Por cada mol de H_2O que se obtiene:

$$q_{neutr} = \frac{-5{,}6\ \text{kJ}}{0{,}100\ \text{mol H}_2\text{O}} = -56\ \text{kJ/mol H}_2\text{O}$$

Como q_{neutr} es una magnitud *negativa*, la reacción de neutralización es *exotérmica*.

Ejemplo práctico A: Dos disoluciones, 100,0 mL de $AgNO_3$(aq) 1,00 M y 100,0 mL de NaCl(aq) 1,00 M, inicialmente ambas a 22,4 °C, se añaden a un calorímetro que es un vaso de poliestireno y se hacen reaccionar. La temperatura sube hasta 30,2 °C. Determine q_r por mol de AgCl(s) en la reacción.

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$$

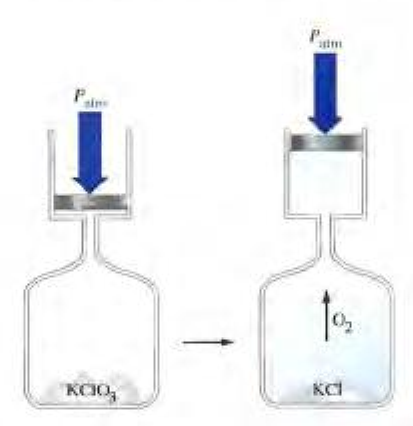
Ejemplo práctico B: Se añaden a un calorímetro que es un vaso de poliestireno, dos disoluciones, 100,0 mL de HCl(aq) 1,020 M y 50,0 mL de NaOH(aq) 1,988 M, inicialmente ambas a 24,52 °C. ¿Cuál será la temperatura final de la mezcla? Haga las mismas suposiciones del Ejemplo 7.4 y utilice el calor de neutralización establecido en este ejemplo.

(*Sugerencia*: los reactivos no están en proporciones estequiométricas. ¿Cuál es el reactivo limitante?

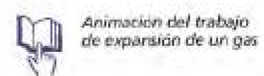
7.4 Trabajo

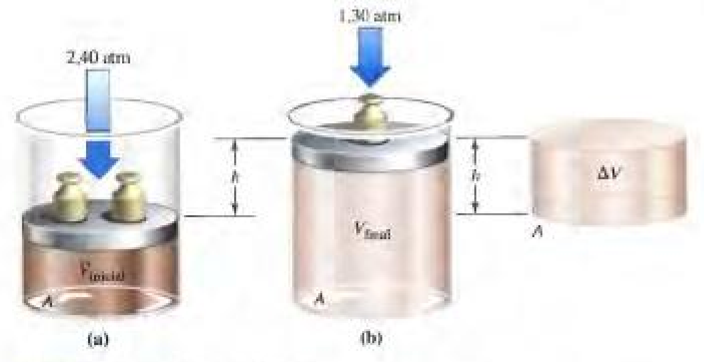
Hemos visto que las reacciones químicas suelen ir acompañadas de efectos caloríficos, en algunas reacciones también interviene el **trabajo**. El sistema puede realizar trabajo sobre los alrededores o viceversa. Considere la descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno. Suponga que esta descomposición se lleva a cabo en el recipiente de extraño aspecto mostrado en la Figura 7.7. Las paredes del recipiente no se desplazan debido a la presión de la expansión del O_2(g) excepto el pistón que cierra la parte superior del cilindro acoplado al vaso. La presión del O_2(g) es superior a la atmosférica y el pistón asciende, por lo que el sistema realiza trabajo sobre los alrededores. ¿Se da cuenta de que aunque se eliminase el pistón se seguiría realizando un trabajo al expandirse el O_2(g) desplazando a los otros gases de la atmósfera? El tipo de trabajo realizado al expandirse o comprimirse un gas se denomina **trabajo de presión-volumen**.

Examinemos a continuación un caso más simple para ver cómo se calcula un trabajo P-V.



▶ **FIGURA 7.7**
Ilustración del trabajo (de expansión) de una reacción química
El gas oxígeno que se forma empuja la pesa hacia arriba y, al hacerlo, realiza trabajo sobre los alrededores.





▲ **FIGURA 7.8 Trabajo presión-volumen**
Cuando se disminuye bruscamente hasta 1,30 atm la presión externa a la que está sometido el gas, el gas se expande y empuja al pistón una distancia *h*. El incremento del volumen del gas (ΔV) es el producto del área de la base del cilindro (A) y la distancia (h).

En la Figura 7.8a, una cierta cantidad de gas está confinada en un cilindro por medio de un pistón que se mueve libremente. El gas mantiene su volumen inicial bajo una presión externa de 2,40 atm. Cuando se reduce la presión externa hasta 1,30 atm, el gas se expande desplazando el pistón una distancia *h* (Figura 7.8b). Veamos ahora cómo intervienen la presión y el volumen a la hora de calcular el *trabajo de presión-volumen* realizado por el gas al expandirse.

La parte de "presión" en el trabajo de presión-volumen es la presión final externa de 1,30 atm. Esta es la presión externa frente a la que debe trabajar el gas. Ahora se puede utilizar la Ecuación (7.1) para calcular el trabajo realizado

RECUERDE ▶ que la presión es una fuerza por unidad de área ($P = F/A$), y por tanto el producto de una presión y un área es una fuerza ($F = P \times A$). El producto $A \times h$ es la variación de volumen en la expansión, DV, la parte de "volumen" del trabajo de presión-volumen.

$$\text{Trabajo } (w) = \text{fuerza } (F) \times \text{distancia } (h) = P \times A \times h$$

La Ecuación (7.11) es la expresión que utilizaremos para expresar un trabajo de presión-volumen.

$$w = -P_{ext} \times \Delta V \tag{7.11}$$

Las características importantes de la Ecuación (7.11) son (1) el signo *menos* y (2) el término P_{ext}. El signo menos se debe al convenio de signos que se introduce en la siguiente sección. Cuando un gas se expande ΔV es positivo y w es negativo indicando que una energía abandona el sistema en forma de trabajo. Cuando un gas se comprime ΔV es negativo y w es positivo indicando que una energía entra en el sistema en forma de trabajo. El término P_{ext} es la presión *externa*, la presión contra la que se expande el sistema o la presión aplicada para comprimir un sistema. En muchos casos, la presión interna del sistema es prácticamente igual a la presión externa y por ello indicaremos la presión en la Ecuación (7.11) simplemente como P.

Si la presión se expresa en atmósferas y el volumen en litros, la unidad de trabajo es la atmósfera-litro, atm L. La unidad de trabajo SI es el julio, J. El factor de conversión entre estas dos unidades de trabajo puede obtenerse a partir de la constante de los gases, R.

$$8{,}3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8{,}3145 \text{ m}^3 \text{ N m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8{,}3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0{,}082057 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

y

$$\frac{8{,}3145 \text{ J}}{0{,}082057 \text{ atm L}} = 101{,}33 \text{ J/atm L}$$

RECUERDE
que la ecuación de los gases ideales incluye la ley de Boyle: el volumen de una cantidad fija de gas a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión. Por tanto, se puede simplemente escribir

$$V_{final} = 1{,}02\ \text{L} \times \frac{2{,}40\ \text{atm}}{1{,}30\ \text{atm}}$$
$$V_{final} = 1{,}88\ \text{L}$$ ▶

EJEMPLO 7.5

Cálculo del trabajo de presión-volumen. Suponga que el gas de la Figura 7.8 es 0,100 mol de He a 298 K. ¿Qué trabajo, expresado en julios, se realiza cuando se expande a temperatura constante?

Solución

Se dan datos suficientes para calcular los volúmenes inicial y final del gas (observe que en los cálculos no importa qué gas sea porque se supone comportamiento de gas ideal). Una vez que se conocen los volúmenes, se puede calcular ΔV. El término de presión externa en el trabajo de presión-volumen es la presión *final*, 1,30 atm. Por último, es necesario multiplicar el producto $-P_{ext} \times \Delta V$ por un factor para pasar el trabajo de atm L a julios.

$$V_{inicial} = \frac{nRT}{P_{inicial}} = \frac{0{,}100\ \text{mol} \times 0{,}0821\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{2{,}40\ \text{atm}} = 1{,}02\ \text{L}$$

$$V_{final} = \frac{nRT}{P_{final}} = \frac{0{,}100\ \text{mol} \times 0{,}0821\ \text{atm L mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{1{,}30\ \text{atm}} = 1{,}88\ \text{L}$$

$$\Delta V = V_{final} - V_{inicial} = 1{,}88\ \text{L} - 1{,}02\ \text{L} = 0{,}86\ \text{L}$$

$$w = -P_{ext} \times \Delta V = -1{,}30\ \text{atm} \times 0{,}86\ \text{L} \times \frac{101\ \text{J}}{1\ \text{atm L}} = 1{,}1 \times 10^{2}\ \text{J}$$

El signo menos significa que el gas al expandirse realiza trabajo sobre los alrededores.

Ejemplo práctico A: ¿Qué trabajo, expresado en julios, se realiza cuando 0,225 mol de N_2 a una temperatura constante de 23 °C se expanden 1,50 L frente a una presión externa de 0,750 atm?

(*Sugerencia:* ¿qué parte de esta información hace falta?)

Ejemplo práctico B: ¿Qué trabajo, expresado en julios, se realiza cuando se comprimen 50,0 g de $N_2(g)$ en un cilindro de 75,0 L como el de la Figura 7.8 bajo una presión externa de 2,50 atm a una temperatura constante de 20,0 °C?



Traslacional



Rotacional



Vibracional



Electrostática
(Atracciones intermoleculares)

▲ **FIGURA 7.9**
Contribuciones a la energía interna de un sistema
Los modelos representan moléculas de agua y las flechas indican los movimientos que experimentan. Los símbolo $\delta+$ y $\delta-$ en las atracciones intermoleculares entre las moléculas de agua indican una separación de cargas, que produce unos centros de carga positiva y negativa más pequeñas que las cargas iónicas. En el Capítulo 13 se estudian estas atracciones intermoleculares.

El trabajo de presión-volumen es el tipo de trabajo realizado por los explosivos y por los gases que se forman en la combustión de la gasolina en un motor de automóvil. Veremos más acerca del trabajo de presión-volumen en las reacciones químicas en la Sección 7.6.

7.5 El primer principio de la termodinámica

La absorción o desprendimiento de calor y la realización de trabajo implican cambios en la energía del sistema y sus alrededores. Al estudiar la energía de un sistema, se utiliza el concepto de energía interna y la relación de esta magnitud con el calor y el trabajo.

La **energía interna,** U es la energía total del sistema (cinética y potencial), incluyendo la energía cinética traslacional de las moléculas, la energía asociada a las rotaciones y vibraciones de las moléculas, la energía almacenada en los enlaces químicos y las atracciones intermoleculares y la energía asociada a los electrones de los átomos. En la Figura 7.9 se muestran algunas de estas formas de energía interna. La energía interna también incluye la energía asociada a las interacciones de protones y neutrones en los núcleos atómicos, pero este componente no se modifica en las reacciones químicas. Un sistema *sólo* tiene energía interna. El calor y el trabajo son manifestaciones del intercambio de energía entre el sistema y los alrededores. El calor y el trabajo sólo existen durante un *cambio* del sistema. La relación entre calor (q), trabajo w y las *variaciones* de energía interna (ΔU) viene dada por la ley de la conservación de la energía, expresada en la forma conocida como **el primer principio de la termodinámica.**

$$\Delta U = q + w \tag{7.12}$$

Si se tiene en cuenta que un sistema aislado no puede intercambiar ni calor ni trabajo con sus alrededores, $\Delta U_{\text{sistema aislado}} = 0$ y se puede afirmar que

> La energía de un sistema aislado permanece constante.

Esta afirmación es un enunciado alternativo del primer principio de la termodinámica.

Al utilizar la Ecuación (7.12) tenga en cuenta estas importantes puntualizaciones.

- Una energía que se *incorpora* al sistema lleva un signo *positivo*. Así, si un calor es *absorbido* por el sistema, $q > 0$. Si se realiza un trabajo *sobre* el sistema, $w > 0$.
- Una energía que *abandona* el sistema lleva un signo *negativo*. Así, si un calor es *cedido* por el sistema, $q < 0$. Si un trabajo es realizado *por* el sistema, $w < 0$.
- En general, la energía interna de un sistema se modifica como resultado de una energía que se incorpora o que abandona el sistema en forma de calor y/o trabajo. Si el balance es tal que entra en el sistema más energía de la que sale, ΔU es *positivo*. Si sale más energía de la que entra, ΔU es *negativo*.

Estas ideas se resumen en la Figura 7.10 y se ilustran en el Ejemplo 7.6.



▲ FIGURA 7.10
Convenio de signos utilizado en termodinámica
Las flechas representan la dirección del flujo de calor (→) y trabajo (→). El signo + se utiliza para la energía que entra en el sistema procedente de los alrededores. El signo − se utiliza para la energía que abandona el sistema pasando a los alrededores. Este convenio de signos es consistente con la ecuación $\Delta U = q + w$

EJEMPLO 7.6

Relación entre ΔU, q y w mediante el primer principio de la termodinámica. En la expansión de un gas (recuerde la Figura 7.8), éste absorbe un calor de 25 J y realiza un trabajo de 243 J. ¿Cuál es el valor de ΔU para este gas?

Solución

La clave para resolver problemas de este tipo está en asignar correctamente los signos de las cantidades de calor y trabajo. Como el calor es absorbido por el sistema entrando en él, q es *positivo*. Como el trabajo es realizado *por* el sistema y representa una energía que lo *abandona*, w es *negativo*. Puede resultarle útil escribir los valores de q y w con sus signos correctos encerrados entre paréntesis y, a continuación, completar el cálculo.

$$\Delta U = q + w = (+25\text{ J}) + (-243\text{ J}) = 25\text{ J} - 243\text{ J} = -218\text{ J}$$

Ejemplo práctico A: Al comprimir un gas se realiza sobre el sistema un trabajo de 355 J y simultáneamente el sistema cede un calor de 185 J. ¿Cuál es el valor de ΔU para el sistema?

Ejemplo práctico B: Si la energía interna de un sistema *disminuye* 125 J y simultáneamente el sistema *absorbe* un calor de 54 J, ¿realiza el sistema un trabajo o se realiza un trabajo sobre él? ¿Cuál es este trabajo?

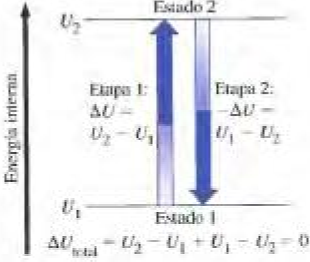
Funciones de estado

Para describir un sistema completamente es necesario indicar su temperatura y presión y los tipos y cantidades de sustancias que lo componen. Cuando se tiene esta información se dice que se ha especificado el *estado* del sistema. Cualquier propiedad que tiene un único valor cuando el estado del sistema está definido se dice que es una **función de estado.** Por ejemplo, una muestra de agua pura a 20 °C (293,15 K) y a la presión de una atmósfera está en un estado especificado. La densidad del agua en este estado es 0,99820 g/mL. Se puede establecer que esta densidad tiene un valor definido, es decir, que es una función de estado de la siguiente forma: obtenga tres muestras distintas de agua, una purificada por destilación de agua superficial, otra sintetizada quemando

$H_2(g)$ en $O_2(g)$ puro y otra preparada a partir del agua de hidratación del $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ por condensación del agua vapor a líquido. Las densidades de estas tres muestras distintas para el estado que se ha especificado son la misma, 0,99820 g/mL. Por tanto, el valor de una función de estado depende del estado del sistema y no de cómo se haya alcanzado este estado.

La energía interna de un sistema es una función de estado, aunque no existe un método sencillo para medirla o calcularla. Es decir, no se puede escribir un valor para U de un sistema de manera análoga a como se da el valor $d = 0{,}99820$ g/mL para la densidad del agua a 20 °C. Afortunadamente no es necesario conocer el valor real de U. Piense por ejemplo en el calentamiento de 10,0 g de hielo a 0 °C hasta una temperatura final de 50 °C. La energía interna del hielo a 0 °C tiene un determinado valor, U_1, mientras que la del agua líquida a 50 °C tiene otro valor, U_2. La diferencia entre los valores de la energía interna en estos dos estados también tiene un valor determinado, $\Delta U = u_2 - u_1$ y esta diferencia *sí* puede medirse con precisión. Es la cantidad de energía (en forma de calor) que debe transferirse de los alrededores al sistema durante el cambio del estado 1 al estado 2. Como ilustración, considere el esquema que se muestra a continuación. Imagine que un sistema cambia del estado 1 al estado 2 y después de nuevo al estado 1.

$$\text{Estado 1 } (U_1) \xrightarrow{\Delta U} \text{Estado 2 } (U_2) \xrightarrow{-\Delta U} \text{Estado 1 } (U_1)$$



Como U tiene un valor determinado en cada estado, ΔU también tiene un valor determinado, $U_2 - U_1$. La variación de energía interna cuando el sistema vuelve del estado 2 al estado 1 es $-\Delta U = U_1 - U_2$. Por tanto, la variación *neta* de energía interna es

$$\Delta U + (-\Delta U) = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0$$

Esto significa que la energía interna vuelve a su valor inicial U_1, como debe ser, puesto que es una función de estado. Es importante darse cuenta de que cuando se invierte el sentido de la transformación, se cambia el signo de ΔU.



▲ **FIGURA 7.11**
Estado intermedio en la expansión del gas de la Figura 7.8
Como se explica en el texto, este estado intermedio en la expansión del gas de la Figura 7.8 ayuda a establecer que el trabajo de expansión depende de la trayectoria.

Funciones que dependen de la trayectoria

Al contrario que la energía interna y los cambios de energía interna, el calor (q) y el trabajo (w) *no* son funciones de estado. Sus valores dependen del camino o trayectoria seguido cuando el sistema experimenta un cambio. Podemos ver porqué sucede esto considerando de nuevo el proceso descrito en la Figura 7.8 y el Ejemplo 7.5. Piense en 0,100 mol de He a 298 K y bajo la presión de 2,40 atm como *estado 1*, y bajo la presión de 1,30 atm como *estado 2*. El cambio del estado 1 al 2 tiene lugar en una sola etapa. Suponga que en otro caso, se permite que la expansión tenga lugar a través del estado intermedio representado en la Figura 7.11, es decir, suponga que primero se reduce la presión externa sobre el gas de 2,40 a 1,80 atm (en este momento el volumen del gas será 1,36 L). Después, en una segunda etapa, se reduce la presión hasta 1,30 atm, alcanzándose el estado 2.

En el Ejemplo 7.5 se calculó el trabajo realizado por el gas en la expansión en una sola etapa resultando $w = -1{,}1 \times 10^2$ J. El trabajo realizado en el proceso en dos etapas es la suma de dos términos: los trabajos de presión-volumen para cada etapa de la expansión.

$$w = -1{,}80 \text{ atm} \times (1{,}36 \text{ L} - 1{,}02 \text{ L}) - 1{,}30 \text{ atm} \times (1{,}88 \text{ L} - 1{,}36 \text{ L})$$
$$= -0{,}61 \text{ atm L} - 0{,}68 \text{ atm L}$$
$$= -1{,}3 \text{ atm L} \times \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ atm L}} = -1{,}3 \times 10^2 \text{ J}$$

El valor de ΔU es el mismo para los procesos de expansión en una y dos etapas porque la energía interna es una función de estado. Sin embargo, se observa que se realiza un trabajo un poco mayor en la expansión en dos etapas. El trabajo no es una función de estado, depende de la trayectoria. En la siguiente sección se insiste en que el calor también depende de la trayectoria.

RECUERDE ▶ que si w es diferente en los procesos de expansión, q debe ser también diferente, de modo que $q + w$ sea el mismo para las expansiones en una y dos etapas. Así $q + w = \Delta U$, es una magnitud con un valor determinado, como requiere el primer principio de la termodinámica.

7.6 Calores de reacción: ΔU y ΔH

Considere los reactivos de una reacción química como el estado inicial del sistema y los productos como el estado diferente final.

$$\underset{U_i}{\underset{\text{(estado inicial)}}{\text{reactivos}}} \longrightarrow \underset{U_f}{\underset{\text{(estado final)}}{\text{productos}}}$$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Según el primer principio de la termodinámica se puede decir que $\Delta U = q + w$. Previamente hemos representado el calor de reacción como q_r así que se puede escribir

$$\Delta U = q_r + w$$

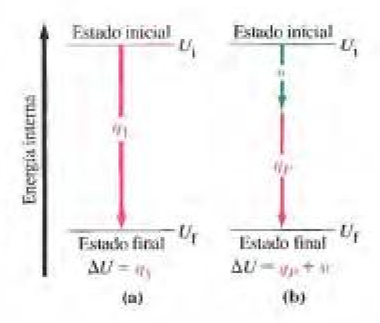
Considere otra vez una reacción de combustión llevada a cabo en una bomba calorimétrica (*véase* la Figura 7.5). Como los reactivos iniciales y los productos están dentro del recipiente de acero, se puede decir que la reacción tiene lugar a *volumen constante*. Como el volumen permanece constante, $\Delta U = 0$ y no se realiza trabajo, es decir, $w = -P\Delta V = 0$. Si representamos el calor de reacción para una reacción a volumen constante como q_v resulta que $\Delta U = q_V$.

$$\Delta U = q_r + w = q_r + 0 = q_r = q_V \tag{7.13}$$

El calor de reacción que medimos en una bomba calorimétrica es igual a ΔU.

Pero las reacciones químicas no se llevan a cabo generalmente en bombas calorimétricas. El metabolismo de la sacarosa tiene lugar en las condiciones existentes en el cuerpo humano. La combustión de metano (gas natural) se realiza, por ejemplo, en un calentador de agua abierto a la atmósfera. Surge la pregunta: "¿qué relación hay entre el calor de reacción medido en una bomba calorimétrica y el calor de reacción cuando la reacción se lleva a cabo de otra manera?" La otra manera usual es en vasos, matraces y otros recipientes abiertos a la atmósfera y bajo la *presión constante* de ésta. ¡Vivimos en un mundo a presión constante! La reacción de neutralización del Ejemplo 7.4 es un caso típico de este método más habitual de llevar a cabo las reacciones químicas.

En muchas reacciones a presión constante, se lleva a cabo un pequeño trabajo de presión-volumen al expandirse o contraerse el sistema (recuerde la Figura 7.7). En estos casos, el calor de reacción medido, q_P, es un poco distinto de q_v. Sabemos que la variación de enrgía interna (ΔU) para una reacción que transcurre entre un estado inical y un estado final tiene un valor determinado. Además, hemos visto que para una reacción a vo-



▶ FIGURA 7.12
Dos trayectorias distintas que corresponden al mismo cambio de la energía interna del sistema
En la trayectoria **(a)** el volumen del sistema permanece constante y no hay transformación de energía interna en trabajo, piense en la combustión de gasolina en una bomba calorimétrica. En la trayectoria **(b)** el sistema realiza trabajo, parte de la energía interna se utiliza para realizar trabajo, piense en la combustión de gasolina en el motor de un automóvil produciéndose calor y trabajo.

lumen constante $\Delta U = q_V$. A partir de la Figura 7.12 y del primer principio de la termodinámica, puede verse que para la misma reacción a presión constante $\Delta U = q_P + w$ lo que significa que $\Delta U = q_V = q_P + w$. Por tanto, a no ser que $w = 0$, q_V y q_P deben ser distintos. El hecho de que q_V y q_P de una reacción sean distintos aunque ΔU tenga el mismo valor pone de manifiesto que U es una función de estado mientras que q y w no lo son.

Se puede utilizar la relación entre q_V y q_P para definir otra función de estado que representa el flujo de calor en un proceso a presión constante. Para ello, se puede empezar escribiendo

$$q_V = q_P + w$$

A continuación, teniendo en cuenta que $\Delta U = q_V$, $w = -P\Delta V$ y reordenando términos se obtiene

$$\Delta U = q_P - P\Delta V$$

$$q_P = \Delta U + P\Delta V$$

Como las magnitudes U, P y V son funciones de estado, debe ser posible obtener la expresión $\Delta U + P\Delta V$ a partir de otra función de estado. Esta función de estado se denomina **entalpía**, ***H***, y es la suma de la energía interna y el producto de la presión y el volumen del sistema: $H = U + PV$. La **variación de entalpía**, ΔH, para un proceso entre un estado inicial y otro final es

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + P_fV_f) - (U_i + P_iV_i)$$

$$\Delta H = (U_f - U_i) + (P_fV_f - P_iV_i)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV$$

Si el proceso tiene lugar a temperatura y presión constantes ($P_i = P_f$), y si el trabajo es sólo del tipo de presión-volumen, la variación de entalpía viene dada por

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

y el calor intercambiado en el proceso, en estas condiciones, es:

$$\Delta H = q_P \tag{7.14}$$

Variaciones de entalpía (ΔH) y energía interna (ΔU) en una reacción química

Como ya se ha señalado, el calor de reacción a presión constante, ΔH, y el calor de reacción a volumen constante, ΔU, están relacionados por la ecuación

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \tag{7.15}$$

¿Está preguntándose...?

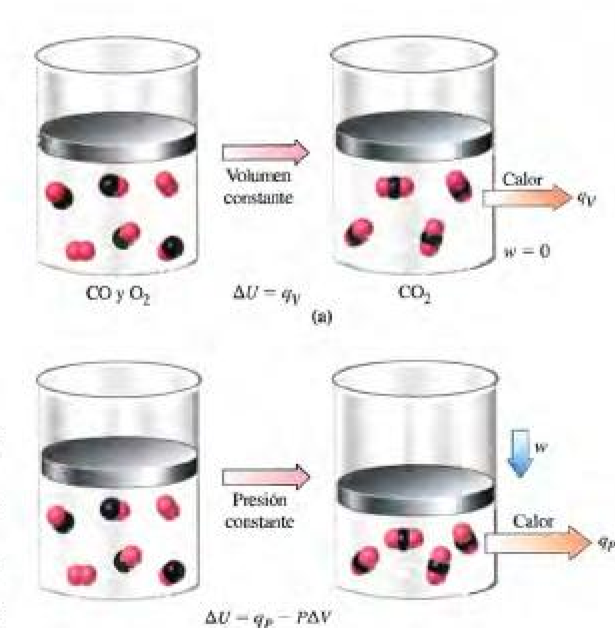
¿Por qué introducir el término ΔH? ¿Por qué no trabajar sólo con ΔU, q y w?

Se hace por conveniencia. Piense en una situación análoga de la vida diaria, la compra de gasolina en una estación de servicio. El precio de la gasolina que está en la bomba es realmente la suma de un precio base y varios impuestos, que dependiendo del país pueden ser federales, estatales o incluso locales. Conocer la parte que corresponde a cada tipo de impuesto es importante para los contables, que deben calcular cuánto debe pagarse a cada administración. Sin embargo, es más fácil para el consumidor que se le dé el precio total por litro. Después de todo, este precio es el que determina cuánto debe pagar. El interés primordial en termoquímica son los calores de reacción y no el trabajo de presión-volumen. Como la mayoría de las reacciones tienen lugar a presión atmosférica, es conveniente tener una función de estado, H, cuya variación es exactamente igual a algo que podemos medir, q_P.

El último término de esta expresión es la energía asociada con el cambio del volumen del sistema bajo una presión externa constante. Para establecer la importancia del trabajo de presión-volumen considere la siguiente reacción, que también está ilustrada en la Figura 7.13

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

Si se mide el calor de reacción en condiciones de presión constante a una temperatura constante de 298 K, se obtiene $-566{,}0$ kJ, que indica que una energía de 566,0 kJ ha salido



▶ **FIGURA 7.13**
Comparación de los calores de reacción a volumen constante y a presión constante para la reacción: $2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$
(a) A volumen constante *no* se realiza trabajo porque el pistón no se puede mover: $q_V = \Delta U = -563{,}5$ kJ **(b)** Cuando la reacción se produce a presión constante, los alrededores realizan un trabajo sobre el sistema al disminuir el volumen ocupado por éste. Se desprende más calor que en una reacción a volumen constante: $q_P = \Delta H = -566{,}0$ kJ

del sistema en forma de calor: $\Delta H = -566{,}0$ kJ. Para evaluar el trabajo de presión -volumen se comienza escribiendo

$$P\Delta V = P(V_f - V_i)$$

Ahora, utilizando la ecuación de los gases ideales, se puede escribir una ecuación alternativa.

$$P\Delta V = RT(n_f - n_i)$$

En esta expresión, n_f es el número de moles de gas de los productos (2 mol CO_2) y n_i es el número de moles de gas de los reactivos (2 mol CO + *1* mol CO_2). Por tanto,

$$P\Delta V = 0{,}0083145 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times [2 - (2 + 1)] \text{ mol} = -2{,}5 \text{ kJ}$$

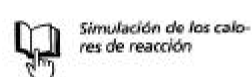
La variación de energía interna es

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - P\Delta V \\ &= -566{,}0 \text{ kJ} - (-2{,}5 \text{ kJ}) \\ &= -563{,}5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Este cálculo muestra que el término $P\Delta V$ es bastante pequeño comparado con ΔH y que ΔH y ΔU son casi iguales. Otra característica de este ejemplo es que se produce una disminución del volumen del sistema como consecuencia del trabajo realizado por los alrededores sobre él mismo.

Consideremos a continuación la combustión de la sacarosa. A una temperatura dada el calor de combustión de la sacarosa a volumen constante (q_V) y el calor a presión constante (q_P) coinciden. Entre la mezcla de reacción y sus alrededores sólo se transfiere calor, no se realiza trabajo de presión-volumen. Esto se debe a que el volumen de un sistema está determinado casi por completo por el volumen del gas, y 12 mol de CO_2(g) ocupan el mismo volumen que 12 mol de O_2(g). No hay variación de volumen en la combustión de sacarosa: $q_P = q_V$. Así que podemos representar el resultado del Ejemplo 7.3 como

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 11\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -5{,}65 \times 10^3 \text{ kJ} \qquad (7.16)$$



Es decir, 1 mol $C_{12}H_{22}O_{11}$(s) reacciona con 12 mol de O_2(g) obteniéndose 12 mol de CO_2(g), 11 mol de H_2O(l) y desprendiéndose un calor de $5{,}65 \times 10^3$ kJ.*

Resumiendo, para la mayoría de las reacciones, el calor de reacción que se mide es ΔH. En algunas reacciones, especialmente las reacciones de combustión, se mide ΔU (es decir, q_V). En la reacción (7.16), $\Delta U = \Delta H$, pero esto no siempre es cierto. Cuando no lo es, podemos obtener un valor de ΔH a partir de ΔU por el metodo ilustrado al estudiar la expresión (7.15), pero, incluso en estos casos, ΔH y ΔU son casi iguales. En este texto se considerará que los calores de reacción son valores de ΔH, a no ser que se indique lo contrario.

El Ejemplo 7.7 muestra cómo las variaciones de entalpía pueden proporcionar factores de conversión para resolver problemas.

EJEMPLO 7.7

Cálculos estequiométricos en que intervienen cantidades de calor. ¿Qué cantidad de calor está asociada a la combustión completa de 1,00 kg de sacarosa, $C_{22}H_{22}O_{11}$?

* Hablando estrictamente, la unidad de ΔH debería ser kilojulios por mol, con el significado de mol de reacción. "Un mol de reacción" se refiere a las cantidades de reactivos y productos en la reacción tal como está escrita. Así, en la reacción (7.16) intervienen 1 mol $C_{12}H_{22}O_{11}$(s), 12 mol O_2(g), 12 mol CO_2(g), 11 mol H_2O(l) y $-5{,}65 \times 10^3$ kJ de variación de entalpía *por mol de reacción*. La parte /mol de las unidades de ΔH se omite frecuentemente, pero a veces es necesaria para que las unidades se cancelen adecuadamente. Esto es lo que sucede en los Capítulos 20 y 21.

Solución

Primero exprese la cantidad de sacarosa en moles.

$$? \text{ mol} = 1{,}00 \text{ kg } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1000 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}{1 \text{ kg } C_{12}H_{22}O_{11}} \times \frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}}{342{,}3 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$= 2{,}92 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$

Ahora escriba un factor de conversión (mostrado en azul) basado en la información de la Ecuación (7.16), es decir, en que la combustión de 1 mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$ tiene asociado un calor de $-5{,}65 \times 10^3$ kJ

$$? \text{ kJ} = 2{,}92 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{-5{,}65 \times 10^3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}} = -1{,}65 \times 10^4 \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que en la combustión se libera calor.

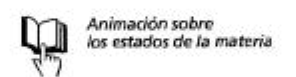
Ejemplo práctico A: ¿Qué masa de sacarosa debe quemarse para tener un calor $1{,}00 \times 10^3$ kJ?

[*Sugerencia:* utilice de nuevo la variación de entalpía de la Ecuación (7.16) como factor de conversión. Ahora, sin embargo, debe escribirlo invertido.]

Ejemplo práctico B: Se neutraliza una muestra de 25,0 mL de HCl(aq) 0,1045 M con NaOH(aq). Utilice el resultado del Ejemplo 7.4 para determinar el calor desprendido en esta neutralización.

Variación de ΔH correspondiente a un cambio de estado de la materia

Cuando un líquido está en contacto con la atmósfera, las moléculas de la superficie con mayor energía pueden vencer las fuerzas de atracción hacia sus vecinas y pasar al estado de gas o vapor. Se dice que el líquido se *vaporiza.* Si la temperatura del líquido se mantiene constante, el líquido tiene que absorber calor de los alrededores para compensar la energía de las moléculas que se evaporan. El calor necesario para vaporizar una cantidad determinada de un líquido se denomina entalpía (o calor) de vaporización. Generalmente se toma como cantidad constante un mol del líquido y esta magnitud se denomina *entalpía molar de vaporización.* Por ejemplo,



$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = 44{,}0 \text{ kJ a } 298 \text{ K}$$

En la Sección 7.2 se describe de forma similar la fusión de un sólido. La energía necesaria en este caso se denomina entalpía (o calor) de fusión. Para la fusión de un mol de hielo se puede escribir

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6{,}01 \text{ kJ a } 273{,}15 \text{ K}$$

Los datos que acompañan a estas ecuaciones se pueden utilizar conjuntamente con otros para contestar a las preguntas que se formulan en el Ejemplo 7.8 y los Ejemplos prácticos que lo siguen.

EJEMPLO 7.8

Variaciones de entalpía que acompañan a los cambios de estado de la materia. Calcule ΔH para el proceso en el que 50,0 g de agua pasan del estado líquido a 10,0 °C a vapor a 25,0 °C?

Solución

La clave de este cálculo es considerar que el proceso tiene lugar en dos etapas: elevación de la temperatura del agua líquida de 10,0 a 25,0 °C y vaporización completa del líquido a 25,0 °C. La variación de entalpía total es la suma de las variaciones de estas dos etapas. Para un proceso a presión constante, $\Delta H = q_P$, por tanto, es necesario calcular el calor absorbido en cada etapa.

Calentamiento del agua desde 10,0 hasta 25,0 °C. El calor necesario se determina de forma análoga a la del Ejemplo 7.1, es decir, utilizando la Ecuación (7.5).

$$? \text{ kJ} = 50{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{4{,}18 \text{ J}}{\text{g } H_2O \text{ °C}} \times (25{,}0 - 10{,}0) \text{ °C} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 3{,}14 \text{ kJ}$$

Vaporización del agua a 25,0 °C. Para esta parte del cálculo es necesario expresar la cantidad de agua en moles, de modo que se pueda utilizar la entalpía molar de vaporización a 25 °C: 44,0 kJ/mol.

$$? \text{ kj} = 50{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} \times \frac{44{,}0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2O} = 122 \text{ kJ}$$

Variación total de entalpía

$$\Delta H = 3{,}14 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} = 125 \text{ kJ}$$

Ejemplo práctico A: Calcule la variación de entalpía cuando se calienta un cubo de hielo de 2 cm de arista desde −10,0 °C hasta una temperatura final de 23,2 °C. Utilice como valor de la densidad del hielo 0,917 g/cm^3, del calor específico 2,01 J g^{-1} °C^{-1}, y de la entalpía de fusión 6,01 kJ/mol.

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la máxima cantidad de hielo a −15,0 °C que puede transformarse completamente en vapor de agua a 25,0 °C si el calor disponible para este proceso es $5{,}00 \times 10^3$ kJ?

Estados estándar y variaciones de entalpía estándar

La variación de entalpía de una reacción tiene un valor determinado *sólo* si especifican con precisión el estado inicial (reactivos) y el estado final (productos). Si se define un determinado estado para los reactivos y productos como estándar, se puede decir que la variación de entalpía estándar es la variación de entalpía de una reacción en la que los reactivos y productos están en sus estados estándar; esta magnitud se denomina **entalpía de reacción estándar** y se indica poniendo de superíndice el símbolo de grado, $\Delta H°$.

El **estado estándar** de una sustancia sólida o líquida es el elemento o compuesto puro a la presión de 1 *bar* (10^5 Pa)* y a la temperatura de interés. Para un gas el estado estándar es el gas (hipotético) puro con comportamiento de gas ideal a *1 bar* de presión y a la temperatura de interés. Aunque la temperatura no forma parte de la definición del estado estándar, es necesario especificarla cuando se tabulan valores de $\Delta H°$, porque $\Delta H°$ depende de la temperatura. Los valores dados en esta obra son todos a 298,15 K (25 °C), salvo que se especifique otra temperatura.

En el resto de este capítulo se utilizarán variaciones de entalpía estándar. En el Capítulo 20 se estudiarán los detalles de las condicones no estándar.

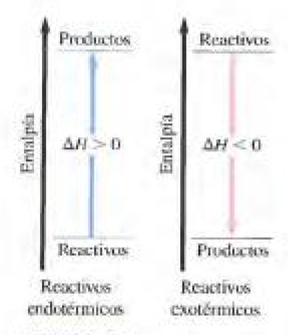
Diagramas entálpicos

El signo negativo de ΔH en la Ecuación (7.16) significa que la entalpía de los productos es más baja que la de los reactivos. Esta *disminución* de entalpía aparece como calor cedido a los alrededores. La combustión de la sacarosa es una reacción exotérmica. En la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H = +180{,}50 \text{ kJ} \tag{7.17}$$

los productos tienen una entalpía *más alta* que la de los reactivos, ΔH es positivo. Para que se produzca este incremento de entalpía, se absorbe calor de los alrededores. La reacción es endotérmica. Un **diagrama entálpico** es una representación esquemática de las varia-

* La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomendó hace aproximadamente veinte años que el estado estándar de presión se cambiase de 1 atm a 1 bar, pero algunas tablas de datos todavía utilizan el estándar de 1 atm. Afortunadamente los efectos de este cambio en el estado estándar de presión son muy pequeños, casi siempre suficientemente pequeños para ser despreciados.



▲ FIGURA 7.14
Diagramas entálpicos
Las líneas horizontales representan valores absolutos de entalpías. Cuanto más alta está la línea horizontal, mayor es el valor de H que representa. Las líneas verticales o flechas representan variaciones de entalpía (ΔH). Las flechas que apuntan hacia arriba indican aumentos de entalpía en reacciones endotérmicas. Las flechas que apuntan hacia abajo indican disminuciones de entalpía en reacciones exotérmicas.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué $\Delta H°$ depende de la temperatura?

La diferencia en el valor de $\Delta H°$ para una reacción a dos temperaturas distintas depende de cuánto calor sea necesario para llevar los productos y los reactivos desde una temperatura hasta la otra, a presión constante. Esta cantidad de calor debe calcularse con la Ecuación (7.5): q_P = capacidad calorífica × cambio de temperatura = $C_P \times \Delta T$. Se escribe una ecuación como esta para cada uno de los reactivos y productos y se combinan las expresiones obtenidas para determinar la diferencia de $\Delta H°$ a las dos temperaturas. Generalmente, cuando el intervalo de temperatura es pequeño, esta diferencia es pequeña y puede despreciarse. Sin embargo, a temperaturas altas, esto no es así, como suele ocurrir en las aplicaciones de geología.

ciones de entalpía de un proceso. La Figura 7.14 muestra cómo podemos representar las reacciones exotérmicas y endotérmicas en uno de estos diagramas.

7.7 Determinación indirecta de ΔH: ley de Hess

Uno de los motivos por los que el concepto de entalpía es tan útil es porque podemos calcular muchos calores de reacción a partir de un número pequeño de medidas experimentales. Esto es posible gracias a las siguientes características de las variaciones de entalpía (ΔH).

1. **ΔH es una propiedad extensiva.** Considere la variación de entalpía de la formación de NO(g) a partir de sus elementos a 25 °C.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H = 180{,}50\ \text{kJ}$$

Para expresar la variación de entalpía referida a *un mol* de NO(g), se dividen todos los coeficientes *y el valor de* ΔH *por dos*.

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H = \frac{1}{2} \times 180{,}50 = 90{,}25\ \text{kJ}$$

La variación de entalpía es directamente proporcional a las cantidades de sustancias de un sistema.

▶ Aunque hasta ahora se han evitado los coeficientes fraccionarios, en este cálculo son necesarios. Hace falta que el coeficiente de NO(g) sea 1.

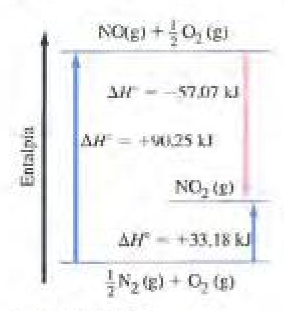
2. **ΔH cambia su signo cuando se invierte un proceso.** Como se vio en la Sección 7.5, si invertimos un proceso, la variación de una función de estado cambia su signo. Así, ΔH de la *descomposición* de un mol de NO(g) es $-\Delta H$ de la *formación* de un mol de NO(g).

$$NO(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H \quad 90{,}25\ \text{kJ}$$

3. **Ley de Hess de la suma de calores constante.** Para describir la variación de entalpía de la formación de $NO_2(g)$ a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$,

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H$$

se puede considerar la reacción como si tuviese lugar en dos etapas: primero la formación de NO(g) a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$, y después la formación de $NO_2(g)$ a partir de NO(g) y $O_2(g)$. Cuando sumamos las ecuaciones de estas dos etapas, junto con sus valores individuales y característicos de ΔH, obtenemos la ecuación neta y el valor de ΔH que estamos buscando.



▲ **FIGURA 7.15**
Diagrama entálpico para ilustrar la ley de Hess
Tanto si la reacción tiene lugar en una sola etapa (flecha azul), como si tiene lugar en dos etapas (flechas negras), la variación de entalpía es $\Delta H° = 33,18$ kJ para la reacción neta:
$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g).$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H = +90,25 \text{ kJ}$$
$$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H = -57,07 \text{ kJ}$$
$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H = +33,18 \text{ kJ}$$

Observe que al sumar las dos ecuaciones se ha cancelado el NO(g), especie que habría aparecido a ambos lados de la ecuación neta. La Figura 7.15 ilustra lo que acabamos de hacer por medio de un diagrama entálpico. La **ley de Hess** establece el principio que hemos utilizado.

Si un proceso transcurre en varias etapas o pasos (incluso sólo hipotéticamente), la variación de entalpía del proceso global (neto) es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales.

La ley de Hess es simplemente una consecuencia de las propiedades de la función de estado entalpía. Independientemente del camino recorrido para ir desde el estado inicial hasta el estado final, ΔH (o $\Delta H°$ si el proceso tiene lugar en condiciones estándar) tiene el mismo valor.

Suponga que se desea conocer la variación de entalpía estándar de la reacción

$$3\,C(\text{grafito}) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H° = ? \qquad (7.18)$$

¿Qué debemos hacer? Si intentamos que reaccionen el grafito y el hidrógeno, reaccionarán un poco, pero la reacción no es completa. Además, no se formará solamente propano (C_3H_8). Se formarán también otros hidrocarburos. El hecho es que no podemos medir directamente $\Delta H°$ de la reacción (7.18). Debemos recurrir a un *cálculo indirecto* a partir de valores de $\Delta H°$ que puedan establecerse experimentalmente. Para esto la ley de Hess es de gran utilidad. Nos permite calcular valores de ΔH que no pueden medirse directamente. En el Ejemplo 7.9, utilizamos los siguientes calores de combustión estándar para calcular $\Delta H°$ de la reacción (7.18).

$\Delta H°$ combustión: $C_3H_8(g) = -2219,9$ kJ/mol $C_3H_8(g)$
$C(\text{grafito}) = -393,5$ kJ/mol $C(\text{grafito})$
$H_2(g) = -285,8$ kJ/mol $H_2(g)$

RECUERDE ▶
que $\Delta H°$ es una magnitud extensiva. En una ecuación química los coeficientes estequiométricos indican las cantidades implicadas y es suficiente utilizar para $\Delta H°$ la unidad kJ. Cuando $\Delta H°$ no va acompañada por una ecuación, debe indicarse de algún modo la cantidad implicada, como, por ejemplo, por mol de $C_3H_8(g)$ en la expresión
$$\Delta H°_{comb} = -2219,9 \text{ kJ/mol } C_3H_8(g).$$

EJEMPLO 7.9

Aplicación de la ley de Hess. Utilice los calores de combustión que se acaban de dar para calcular $\Delta H°$ de la reacción (7.18): $3\,C(\text{grafito}) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \quad \Delta H° = ?$

Solución

Para determinar una variación de entalpía mediante la ley de Hess, es necesario combinar las ecuaciones químicas adecuadas. Una buena manera de empezar es escribiendo las ecuaciones químicas de las reacciones de combustión facilitadas, referidas a *un mol* del reactivo indicado. Recuerde que en la Sección 3.4 vimos que los productos de la combustión de los compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

$$\text{(a)} \quad C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2219,9 \text{ kJ}$$
$$\text{(b)} \quad C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393,5 \text{ kJ}$$
$$\text{(c)} \quad H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285,8 \text{ kJ}$$

Como nuestro objetivo en la reacción (7.18) es *obtener* $C_3H_8(g)$, el siguiente paso es encontrar una reacción en la que se forme $C_3H_8(g)$, es decir, la *inversa* de la reacción (a).

$$-(a):\quad 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -(-2219{,}9)\ kJ = +2219{,}9\ kJ$$

Ahora volvemos nuestra atención a los reactivos, C(grafito) y $H_2(g)$. Para tener el número de moles adecuado de cada uno de ellos, debemos multiplicar la ecuación (b) por 3 y la ecuación (c) por 4.

$$3\times(b):\quad 3\,C(grafito) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 3(-393{,}5\ kJ) = -1181\ kJ$$

$$4\times(c):\quad 4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = 4(-285{,}8\ kJ) = -1143\ kJ$$

Aquí está el cambio neto que hemos descrito: se consumen 3 mol de C(grafito) y 4 mol de $H_2(g)$ y se forma 1 mol de $C_3H_8(g)$. Esto es exactamente lo que se necesita en la Ecuación (7.18). Ahora podemos combinar las tres ecuaciones modificadas.

$$-(a):\quad \cancel{3\,CO_2(g)} + \cancel{4\,H_2O(l)} \longrightarrow C_3H_8(g) + \cancel{5\,O_2(g)} \qquad \Delta H^\circ = +2219{,}9\ kJ$$
$$3\times(b):\quad 3\,C(grafito) + \cancel{3\,O_2(g)} \longrightarrow \cancel{3\,CO_2(g)} \qquad \Delta H^\circ = -1181\ kJ$$
$$4\times(c):\quad 4\,H_2(g) + \cancel{2\,O_2(g)} \longrightarrow \cancel{4\,H_2O(l)} \qquad \Delta H^\circ = -1143\ kJ$$
$$3\,C(grafito) + 4\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H^\circ = -104\ kJ$$

Ejemplo práctico A: El calor de combustión del propeno, $C_3H_6(g)$, es -2058 kJ/mol $C_3H_6(g)$. Utilice este valor y los datos del ejemplo anterior para determinar ΔH° de la hidrogenación de propeno a propano.

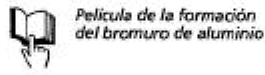
$$CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3CH_2CH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = ?$$

Ejemplo práctico B: A partir de los datos del Ejemplo práctico A y de la reacción que se da a continuación determine la entalpía de combustión de un mol de 1-propanol, $CH_3CHOHCH_3(l)$.

$$CH_3CH{=}CH_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3CHOHCH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -52{,}3\ kJ$$

7.8 Entalpías de formación estándar

En los diagramas de entalpía mostrados no se han indicado valores numéricos en el eje de entalpías. Esto se debe a que no podemos determinar valores *absolutos* de la entalpía, H. Como la entalpía *es* una función de estado, las *variaciones* de entalpía, ΔH, deben tener valores únicos y se puede trabajar precisamente con estas variaciones. Sin embargo, como sucede con otras muchas propiedades es útil tener un valor de partida, un valor cero de la escala.


Película de la formación del bromuro de aluminio

Considere la analogía de un mapa. ¿Qué se considera como altura de una montaña? ¿Nos referimos a la distancia vertical entre la cima de la montaña y el centro de la Tierra? ¿o entre la cima de la montaña y la fosa submarina más profunda? No, puesto que está establecido que la altura es la distancia vertical entre la cima de la montaña y el nivel medio del mar. Asignamos *arbitrariamente* al nivel medio del mar una elevación cero y a todos los otros puntos de la Tierra una elevación referida a este origen de escala. La elevación del monte Everest es +8848 m; la de Badwater en el Valle de la Muerte (California) es −86 m. Con las entalpías se hace algo parecido. En efecto, se asigna el cero a las entalpías de ciertas formas de los elementos y se determinan las entalpías de otras sustancias referidas a este cero.

RECUERDE ▶ que se utiliza la expresión "entalpía de formación estándar", aunque lo que se describe es realmente la *variación* de entalpía estándar.

La **entalpía de formación estándar** (ΔH_f°) de una sustancia es la *variación* de entalpía correspondiente a la formación de 1 mol de la sustancia en el estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de *referencia*. Las formas de referencia de los elementos son, con unas pocas excepciones, las formas más estables de los elementos a 1 bar de presión y una temperatura dada. El superíndice símbolo de grado indica que la variación de entalpía es una variación estándar y el subíndice "f" indica

que la reacción es la de formación de una sustancia a partir de sus elementos. Como no hay ninguna variación de entalpía cuando la forma más estable de un elemento se forma a partir de él mismo,



▲ Dos formas físicas distintas del carbono, diamante y grafito (utilizado en lapiceros).

la entalpía de formación estándar de un elemento puro en su forma más estable es 0.

A continuación se dan las formas más estables de varios elementos a 298 K, que es la temperatura a la que se tabulan habitualmente los datos termoquímicos.

$$\text{Na(s)} \quad H_2\text{(g)} \quad N_2\text{(g)} \quad O_2\text{(g)} \quad \text{C(grafito)} \quad Br_2\text{(l)}$$

La situación del carbono es interesante. Además de la forma grafito, el carbono existe en la naturaleza en forma de diamante. Puesto que puede determinarse una diferencia de entalpía entre ambos, no se les puede asignar a ambas formas $\Delta H_f^\circ = 0$.

$$\text{C(grafito)} \longrightarrow \text{C(diamante)} \qquad \Delta H^\circ = 1{,}9 \text{ kJ}$$

Se elige como forma de referencia la más estable, es decir, la forma con entalpía más baja. Por tanto, se asigna ΔH_f°(grafito) = 0 y ΔH_f°(diamante) = 1,9 kJ/mol. Aunque se puede obtener bromo a 298 K, tanto en estado líquido como gaseoso, Br_2(l) es la forma más estable. Si se obtiene Br_2(g) a 298 K y 1 bar de presión, el gas condensa a Br_2(l).

$$Br_2\text{(l)} \longrightarrow Br_2\text{(g)} \qquad \Delta H_f^\circ = 30{,}91 \text{ kJ}$$

Las entalpías de formación son $\Delta H_f^\circ[Br_2\text{(l)}] = 0$ y $\Delta H_f^\circ[Br_2\text{(g)}] = 30{,}91$ kJ/mol.

El elemento fósforo es uno de los pocos casos en que la forma de referencia no es la más estable. Se elige el sólido fósforo blanco como forma de referencia a pesar de que al cabo del tiempo se transforma en fósforo sólido blanco.



▲ Vaporización del bromo líquido.



▶ Dos formas físicas distintas del fósforo.

$$\text{P(s, blanco)} \longrightarrow \text{P(s, rojo)} \qquad \Delta H^\circ = -17{,}6 \text{ kJ}$$

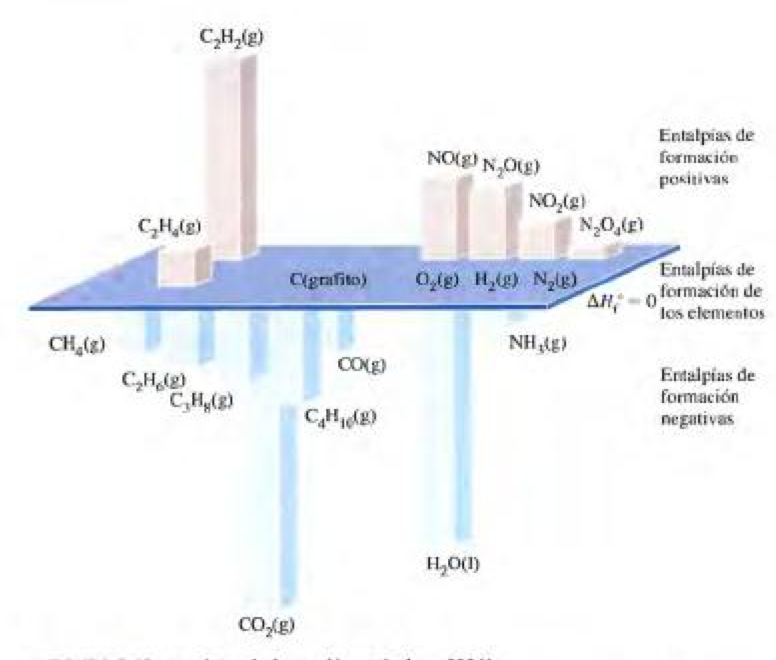
Las entalpías de formación estándar son ΔH_f°[P(s, blanco)] = 0 y ΔH_f°[P(s, rojo)] = −17,6 kJ/mol.

Las entalpías de formación de algunas sustancias se presentan en la Tabla 7.2. En el Apéndice D se puede encontrar una lista más extensa. La Figura 7.16 es una representación tridimensional de unos pocos valores de ΔH_f°. Utilizaremos entalpías de formación estándar en una gran variedad de cálculos. Frecuentemente, como sucede en el Ejemplo 7.10, lo primero que tendremos que hacer es escribir la ecuación química a la que se refiere el valor de ΔH_f°.

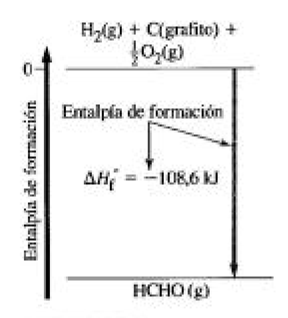
TABLA 7.2 Entalpías de formación estándar a 298 K

Sustancia	$\Delta H_{f,298}$ kJ/mol[a]	Sustancia	$\Delta H_{f,298}$ kJ/mol[a]
$CO(g)$	−110,5	$HBr(g)$	−36,40
$CO_2(g)$	−393,5	$HI(g)$	26,48
$CH_4(g)$	−74,81	$H_2O(g)$	−241,8
$C_2H_2(g)$	226,7	$H_2O(l)$	−285,8
$C_2H_4(g)$	52,26	$H_2S(g)$	−20,63
$C_2H_6(g)$	−84,68	$NH_3(g)$	−46,11
$C_3H_8(g)$	−103,8	$NO(g)$	90,25
$C_4H_{10}(g)$	−125,6	$N_2O(g)$	82,05
$CH_3OH(l)$	−238,7	$NO_2(g)$	33,18
$C_2H_5OH(l)$	−277,7	$N_2O_4(g)$	9,16
$HF(g)$	−271,1	$SO_2(g)$	−296,8
$HCl(g)$	−92,31	$SO_3(g)$	−395,7

[a] Valores para reacciones en las que se forma un mol de sustancia. La mayor parte de los datos han sido redondeados para expresarlos con cuatro cifras significativas.



▲ **FIGURA 7.16 Entalpías de formación estándar a 298 K**
Las entalpías de formación de los elementos se muestran en el plano central con $\Delta H_f^\circ = 0$. Las sustancias con entalpías de formación positivas se representan por encima de este plano. Las sustancias con entalpías de formación negativas se representan por debajo del plano.



▲ **FIGURA 7.17**
Entalpía de formación estándar del formaldehído, HCHO(g)
La formación de HCHO(g) a partir de sus elementos en sus estados estándar es una reacción exotérmica. El calor liberado por mol de HCHO(g) formado es la entalpía (calor) de formación estándar.

EJEMPLO 7.10

Relación entre una entalpía de formación estándar y su ecuación química. La entalpía de formación del formaldehído a 298 K es $\Delta H_f^\circ = -108,6$ kJ/mol HCHO(g). Escriba la ecuación química a la que se refiere este valor.

Solución

La ecuación debe escribirse para la formación de un mol de HCHO en estado gaseoso. Las formas más estables de los elementos a 298 K y 1 bar son H_2 y O_2 en estado gaseoso y carbono sólido en forma de grafito (*véase* la Figura 7.17). Observe que en esta ecuación es necesario utilizar un coeficiente fraccionario.

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + C(grafito) \longrightarrow HCHO(g) \qquad \Delta H_f^\circ = -108,6 \text{ kJ}$$

Ejemplo práctico A: La entalpía de formación del aminoácido leucina es $C_6H_{13}O_2N(s)$ $-637,3$ kJ/mol. Escriba la ecuación química a la que se refiere este valor.

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la relación entre ΔH° para la siguiente reacción y la entalpía de formación estándar de $NH_3(g)$ que aparece en la Tabla 7.2? ¿Cuál es el valor de ΔH°?

$$2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H^\circ?$$



¿Está preguntándose...?

¿Cuál es el significado del signo de ΔH_f°?

Un compuesto que tiene un valor positivo de ΔH_f° se forma a partir de sus elementos mediante una reacción endotérmica. Si se invierte la reacción, el compuesto se descompone en sus elementos según una reacción exotérmica. Decimos que el compuesto es inestable con respecto a sus elementos. Esto no significa que no pueda prepararse el compuesto, pero indica una tendencia del compuesto a participar en reacciones químicas obteniéndose productos con entalpías de formación más bajas.

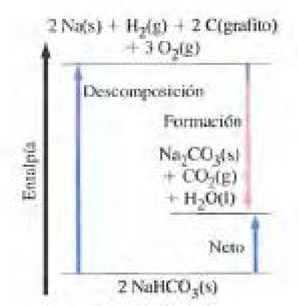
A veces, cuando no se dispone de otro criterio, los químicos utilizan la variación de entalpía como indicador aproximado de la posibilidad de producirse una reacción, siendo generalmente más probable que tengan lugar sin ayuda, las reacciones exotérmicas que las endotérmicas. Veremos un criterio mucho mejor más adelante.

Entalpías de reacción estándar

Hemos establecido previamente que si todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, la variación de entalpía es una variación de entalpía *estándar*, que puede representarse como ΔH° o ΔH_r°. Las entalpías de formación estándar se utilizan principalmente para calcular variaciones de entalpías estándar de las reacciones químicas. Por conveniencia, de ahora en adelante nos referiremos a ellas como **entalpías de reacción estándar**.

Utilicemos la ley de Hess para calcular la entalpía de reacción estándar de la descomposición del bicarbonato de sodio, una de las reacciones que ocurren cuando se utiliza este compuesto en alimentos que se hornean.

$$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = ? \tag{7.19}$$



▲ **FIGURA 7.18**
Cálculo de calores de reacción a partir de entalpías de formación estándar
La entalpía es una función de estado, por tanto $\Delta H°$ para la reacción neta

$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$

es la suma de las variaciones de entalpía de las dos etapas mostradas.

Utilizando la ley de Hess se comprueba que la suma de las siguientes cuatro ecuaciones conduce a la Ecuación (7.19).

(a) $2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + H_2(g) + 2\,C(grafito) + 3\,O_2(g)$ $\quad \Delta H° = -2 \times \Delta H_f°[NaHCO_3(s)]$

(b) $2\,Na(s) + C(grafito) + \frac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s)$ $\quad \Delta H° = \Delta H_f°[Na_2CO_3(s)]$

(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ $\quad \Delta H° = \Delta H_f°[H_2O(l)]$

(d) $C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H° = \Delta H_f°[CO_2(g)]$

$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$ $\quad \Delta H° = ?$

La Ecuación (a) es la *inversa* de la ecuación que representa la formación de dos moles de $[NaHCO_3(s)]$ a partir de sus elementos. Esto significa que $\Delta H°$ de la reacción (a) es el valor *opuesto* de $\Delta H_f°[NaHCO_3(s)]$. Las ecuaciones (b) y (c) representan la formación de *un* mol de $Na_2CO_3(s)$, $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, respectivamente. Así que podemos expresar el valor de $\Delta H°$ para la reacción de descomposición como

$$\Delta H° = \Delta H_f°[Na_2CO_3(s)] + \Delta H_f°[H_2O(l)] + \Delta H_f°[CO_2(g)] - 2 \times \Delta H_f°[NaHCO_3(s)] \qquad (7.20)$$

Se puede utilizar el diagrama entálpico de la Figura 7.18 para visualizar el procedimiento de la ley de Hess y para mostrar que la Ecuación (7.20) se obtiene como consecuencia de que la entalpía es una función de estado. imagine que la descomposición del bicarbonato de sodio tiene lugar en dos etapas. Suponga que en la primera etapa se permite que 2 mol de $NaHCO_3$ contenidos en un recipiente se decompongan según la ecuación (a) en 2 mol Na(s), 2 mol C(grafito), 1 mol $H_2(g)$ y 3 mol $O_2(g)$. En la segunda etapa, 2 mol Na(s), 2 mol C(grafito), 1 mol $H_2(g)$ y 3 mol $O_2(g)$ se combinan según las ecuaciones (b), (c) y (d), formándose los productos.

El camino mostrado en la Figura 7.18 *no* se corresponde con como tiene lugar realmente la reacción. Esto no importa porque la entalpía es función de estado y el cambio de una función de estado es independiente del camino elegido. La variación de entalpía para la reacción global es la suma de las variaciones de entalpía para las etapas individuales.

$$\Delta H° = \Delta H°_{descomposición} + \Delta H°_{formación}$$

$$\Delta H°_{descomposición} = -2 \times \Delta H_f°[NaHCO_3(s)]$$

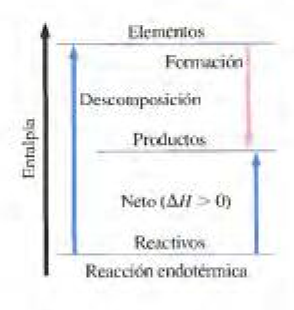
$$\Delta H°_{formación} = \Delta H_f°[Na_2CO_3(s)] + \Delta H_f°[H_2O(l)] + \Delta H_f°[CO_2(g)]$$

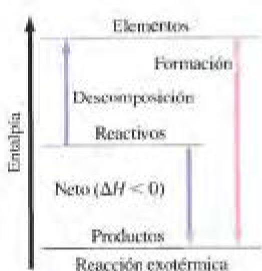
de modo que

$$\Delta H° = \Delta H_f°[Na_2CO_3(s)] + \Delta H_f°[H_2O(l)] + \Delta H_f°[CO_2(g)] - 2 \times \Delta H_f°[NaHCO_3(s)]$$

La Ecuación (7.20) es un caso particular de la siguiente relación general para la entalpía de reacción estándar.

$$\Delta H° = \Sigma \nu_p \Delta H_f°(\text{productos}) - \Sigma \nu_r \Delta H_f°(\text{reactivos}) \qquad (7.21)$$





▲ **FIGURA 7.19**
Representación esquemática de la Ecuación (7.21)

El símbolo Σ (letra griega sigma) significa "la suma de." Los términos que se suman son los productos de las entalpías de formación estándar ($\Delta H_f°$) y sus respectivos coeficientes estequiométricos, ν. Una de las sumas se refiere a los productos de la reacción y la otra a los reactivos. La variación de entalpía de la reacción es la suma de los términos de los productos *menos* la suma de los términos de los reactivos. La Ecuación (7.21) evita la manipulación de muchas ecuaciones químicas. La Figura 7.19 ilustra cómo la Ecuación (7.21) está basada en el concepto de función de estado y el Ejemplo 7.11 ilustra su aplicación.

EJEMPLO 7.11

Cálculo de $\Delta H°$ a partir de los valores tabulados de $\Delta H_f°$. Utilice la Ecuación (7.21) para calcular la entalpía de combustión estándar del etano $C_2H_6(g)$, componente del gas natural.

Solución

La reacción es

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

La relación que necesitamos es la Ecuación (7.21). Los datos que sustituimos en ella están en la Tabla 7.2.

$$\begin{aligned}\Delta H° &= \{2\text{ mol } CO_2 \times \Delta H_f°[CO_2(g)] + 3\text{ mol } H_2O \times \Delta H_f°[H_2O(l)]\} \\ &\qquad - \{1\text{ mol } C_2H_6 \times \Delta H_f°[C_2H_6(g)] + \frac{7}{2}\text{ mol } O_2 \times \Delta H_f°[O_2(g)]\} \\ &= 2\text{ mol } CO_2 \times (-393{,}5\text{ kJ/mol } CO_2) + 3\text{ mol } H_2O \times (-285{,}8\text{ kJ/mol } H_2O) \\ &\qquad - 1\text{ mol } C_2H_6 \times (-84{,}7\text{ kJ/mol } C_2H_6) - \frac{7}{2}\text{ mol } O_2 \times 0\text{ kJ/mol } O_2 \\ &= -787{,}0\text{ kJ} - 857{,}4\text{ kJ} + 84{,}7\text{ kJ} = -1559{,}7\text{ kJ}\end{aligned}$$

Ejemplo práctico A: Utilice los datos de la Tabla 7.2 para calcular la entalpía de combustión estándar del etanol, $CH_3CH_2OH(l)$, a 298 K.

Ejemplo práctico B: Calcule la entalpía de combustión estándar *por mol* a 298 K de un combustible gaseoso que tiene fracciones molares de 0,62 y 0,38 de C_3H_8 y C_4H_{10}, respectivamente.

RECUERDE ▶ que la entalpía de formación estándar de un elemento en su estado de referencia es cero. Por tanto, se puede eliminar el término $\Delta H_f°[O_2(g)]$ en cualquier momento del cálculo.

Un tipo de cálculo tan importante como el del Ejemplo 7.11 es la determinación de un valor desconocido de $\Delta H_f°$ a partir de un conjunto de valores conocidos de $\Delta H_f°$ y un valor también conocido de la entalpía de reacción estándar, $\Delta H°$. Como se muestra en el Ejemplo 7.12, el paso clave consiste en despejar en la expresión (7.21) el valor desconocido de $\Delta H_f°$. Además, se muestra una manera de organizar los datos que puede resultar útil.

EJEMPLO 7.12

Cálculo de un valor desconocido de $\Delta H_f°$. Utilice los datos que se dan a continuación y en la Tabla 7.2 para calcular $\Delta H_f°$ del benceno, $C_6H_6(l)$.

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -6535\text{ kJ}$$

Solución

Para organizar los datos necesarios en este cálculo, comencemos escribiendo la ecuación química de la reacción con los datos de $\Delta H_f°$ escritos bajo las fórmulas químicas.

$$2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -6535\text{ kJ}$$

$\Delta H_f°$ kJ/mol	$C_6H_6(l)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
	?	0	−393,5	−285,8

Ahora se pueden sustituir estos datos en la expresión (7.21) y se puede despejar de esta ecuación el término $\Delta H_f°[C_6H_6(l)]$. Sólo queda un cálculo numérico para completar el problema.

$$\begin{aligned}\Delta H° &= \{12\text{ mol } CO_2 \times (-393{,}5\text{ kJ/mol } CO_2) + 6\text{ mol } H_2O \times \\ &\qquad (-285{,}8\text{ kJ/mol } H_2O)\} - 2\text{ mol } C_6H_6 \times \Delta H_f°[C_6H_6(l)] = -6535\text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta H_f°[C_6H_6(l)] = \frac{\{-4722\text{ kJ} - 1715\text{ kJ}\} + 6535\text{ kJ}}{2\text{ mol } C_6H_6} = 49\text{ kJ/mol } C_6H_6(l)$$

Ejemplo práctico A: La reacción neta que tiene lugar en la fotosíntesis de las plantas es

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \qquad \Delta H° = 2803\ kJ$$

Determine la entalpía estándar de formación de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, a 298 K.

Ejemplo práctico B: Un manual proporciona como valor de la entalpía de combustión estándar del dimetil éter a 298 K $-31{,}70$ kJ/g $(CH_3)_2O(g)$. ¿Cuál es la entalpía estándar de formación molar del dimetil éter a 298 K?

Reacciones iónicas en disolución

Es mejor pensar en muchas reacciones químicas en disolución acuosa como reacciones entre iones, representándolas mediante las ecuaciones iónicas netas. Piense en la neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte. Utilizando un valor más preciso de la entalpía de neutralización que el obtenido en el Ejemplo 7.4, podemos escribir

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -55{,}8\ kJ \tag{7.22}$$

Deberíamos ser capaces de calcular esta entalpía de neutralización utilizando datos de entalpías de formación y la expresión (7.21). Esto implicaría disponer de datos de entalpías de formación para los iones individuales, y la obtención de estos datos plantea un pequeño problema. No se pueden generar iones de un solo tipo en una reacción química. Siempre se obtienen simultáneamente cationes y aniones, como en la reacción entre el sodio y el cloro para obtener Na^+ y Cl^- en NaCl. Debemos elegir un ion determinado al que asignarle una entalpía de formación *cero* en sus disoluciones acuosas. Después se comparan las entalpías de formación de otros iones con este ion de referencia. El ion que elegimos para nuestro cero es $H^+(aq)$. Ahora veamos cómo se puede utilizar la expresión (7.21) y los datos de la Ecuación (7.22) para obtener la entalpía de formación de $OH^-(aq)$.

$$\Delta H° = 1\ mol\ H_2O \times \Delta H_f°[H_2O(l)] - 1\ mol\ H^+ \times \Delta H_f°[H^+(aq)] - 1\ mol\ OH^- \times \Delta H_f°[OH^-(aq)] = -55{,}8\ kJ$$

$$\Delta H_f°[OH^-(aq)] = \frac{55{,}8\ kJ + \{1\ mol\ H_2O \times \Delta H_f°[H_2O(l)]\} - \{1\ mol\ H^+ \times \Delta H_f°[H^+(aq)]\}}{1\ mol\ OH^-}$$

$$\Delta H_f°[OH^-(aq)] = \frac{55{,}8\ kJ - 285{,}8\ kJ - 0\ kJ}{1\ mol\ OH^-} = 230{,}0\ kJ/mol\ OH^-$$

La Tabla 7.3 proporciona datos de varios iones en disolución acuosa. Las entalpías de formación en disolución dependen de la concentración del soluto. Estos datos son válidos para disoluciones acuosas *diluidas* (aproximadamente 1 M), el tipo de disoluciones con que tratamos normalmente. Algunos de estos datos se utilizan en el Ejemplo 7.13.

EJEMPLO 7.13

Cálculo de la variación de entalpía en una reacción iónica. Calcule la variación de entalpía estándar para la precipitación del sulfato de bario sabiendo que $\Delta H_f°[BaSO_4(s)] = -1473$ kJ/mol.

Solución

Primero se escribe la ecuación iónica neta para la reacción y se introducen los datos adecuados

$$Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) \qquad \Delta H° = ?$$

	$Ba^{2+}(aq)$	$SO_4^{2-}(aq)$	$BaSO_4(s)$
$\Delta H_f°$ kJ/mol	$-537{,}6$	$-909{,}3$	-1473

A continuación se sustituyen los datos en la Ecuación (7.21):

$$\Delta H° = 1\ mol\ BaSO_4 \times \Delta H_f°[BaSO_4(s)] - 1\ mol\ Ba^{2+} \times \Delta H_f°[Ba^{2+}(aq)] - 1\ mol\ SO_4^{2-} \times \Delta H_f°[SO_4^{2-}(aq)]$$

TABLA 7.3 Entalpias de formación estándar de algunos iones en disolución acuosa

Ion	$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol	Ion	$\Delta H^\circ_{f,298}$, kJ/mol
H^+	0	OH^-	−230,0
Li^+	−278,5	Cl^-	−167,2
Na^+	−240,1	Br^-	−121,6
K^+	−252,4	I^-	−55,19
NH_4^+	−132,5	NO_3^-	−205,0
Ag^+	+105,6	CO_3^{2-}	−677,1
Mg^{2+}	−466,9	S^{2-}	+33,05
Ca^{2+}	−542,8	SO_4^{2-}	−909,3
Ba^{2+}	−537,6	$S_2O_3^{2-}$	−648,5
Cu^{2+}	+64,77	PO_4^{3-}	−1277
Al^{3+}	−531		

$$= 1 \text{ mol } BaSO_4 \times (-1473 \text{ kJ/mol } BaSO_4) - 1 \text{ mol } Ba^{2+} \times (-537{,}6 \text{ kJ/mol } Ba^{2+}) - 1 \text{ mol } SO_4^{2-} \times (-909{,}3 \text{ kJ/mol } SO_4^{2-})$$

$$= -1473 \text{ kJ} + 537{,}6 \text{ kJ} + 909{,}3 \text{ kJ} = -26 \text{ kJ}$$

Ejemplo práctico A: Calcule la variación de entalpía estándar para la precipitación del ioduro de plata sabiendo que $\Delta H_f^\circ[AgI(s)] = -61{,}84$ kJ/mol.

Ejemplo práctico B: La variación de entalpía estándar para la precipitación de $Ag_2CO_3(s)$ es −39,9 kJ por mol de $Ag_2CO_3(s)$ formado. ¿Cuál es el valor de $\Delta H_f^\circ[Ag_2CO_3(s)]$.

7.9 Los combustibles como fuentes de energía

Una de las aplicaciones más importantes de las medidas y cálculos termoquímicos es la valoración de los materiales como fuentes de energía. Generalmente estos materiales, llamados combustibles, liberan energía mediante un proceso de combustión. Vamos a examinar brevemente algunos combustibles comunes, insistiendo en los aspectos que la termoquímica nos ayuda a comprender.

Combustibles fósiles

La mayor parte de las necesidades energéticas actuales se cubren mediante el petróleo, el gas natural y el carbón, los llamados combustibles fósiles. Estos combustibles proceden de la vida animal y vegetal de hace millones de años. La fuente original de la energía atrapada en estos combustibles es la energía solar. En el proceso de la *fotosíntesis*, CO_2 y H_2O, en presencia de enzimas, el pigmento clorofila y la luz solar se transforman en *hidratos de carbono*. Estos hidratos de carbono son compuestos de fórmula $C_m(H_2O)_n$, donde n y m son números enteros. Por ejemplo, en el azúcar glucosa $m = n = 6$, es decir, $C_6(H_2O)_6 = C_6H_{12}O_6$. Su formación mediante la fotosíntesis es un proceso *endotérmico*, que se representa como

▶ Aunque la fórmula $C_m(H_2O)_n$ sugiere un "hidrato" de carbono, en estos compuestos no hay unidades H_2O como las existentes en hidratos (como por ejemplo $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$). Simplemente, los átomos de H y O se encuentran en la misma proporción que en el H_2O.

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \xrightarrow[\text{luz solar}]{\text{clorofila}} C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +2{,}8 \times 10^3 \text{ kJ} \qquad (7.23)$$

Cuando se invierte la reacción (7.23), en la combustión de glucosa, se libera calor. Esta reacción de combustión es *exotérmica*.

La celulosa es un hidrato de carbono complejo cuyas moléculas tienen masas moleculares de hasta 500 000 u y es el material estructural más importante de las plantas. Cuando la planta se descompone en presencia de bacterias y sin contacto con el aire, se

eliminan átomos de O y H y el contenido en carbono del residuo aumenta aproximadamente en la secuencia

turba ⟶ lignito (32% C) ⟶ hulla semibituminosa (40% C) ⟶
hulla bituminosa (60% C) ⟶ antracita (80% C)

Para que este proceso se complete formándose carbón en forma de antracita son necesarios aproximadamente 300 millones de años. El carbón es pues una roca orgánica combustible formada por carbono, hidrógeno y oxígeno, junto con pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y materia mineral (ceniza). Para representar una "molécula" de hulla bituminosa se ha propuesto la fórmula $C_{153}H_{115}N_3O_{13}S_2$.

TABLA 7.4 Calores de combustión aproximados de algunos combustibles

Combustible	Calor de combustión kJ/g
Basura urbana	−12,7
Celulosa	−17,5
Madera de pino	−21,2
Metanol	−22,7
Turba	−20,8
Hulla bituminosa	−28,3
Isooctano (un componente de la gasolina)	−47,8
Gas natural	−49,5

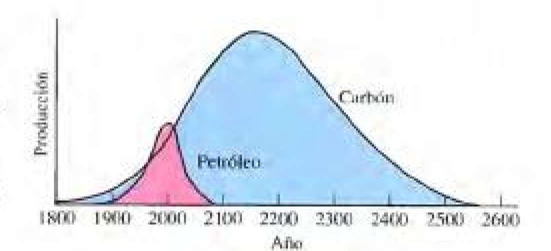
El petróleo y el gas natural se formaron de manera algo distinta. Las plantas y los animales que vivían en los antiguos océanos se depositaron en su fondo, fueron descompuestos por las bacterias y quedaron cubiertos por arena y cieno. Con el paso del tiempo, la arena y el cieno se transformaron en arenisca debido al peso de las capas superiores de arena y cieno. Las altas presiones y temperaturas resultantes de la formación de la arenisca transformaron la materia orgánica original que estaba bajo ella en petróleo y gas natural. La antiguedad de estos depósitos oscila entre 250 y 500 millones de años.

El gas natural está formado por aproximadamente 85 por ciento de metano (CH_4), 10 por ciento de etano (C_2H_6), 3 por ciento de propano (C_3H_8) y cantidades pequeñas de otros gases combustibles e incombustibles. El petróleo está formado por varios centenares de hidrocarburos distintos de diversa complejidad, desde moléculas C_1 (por ejemplo CH_4) hasta C_{40} (por ejemplo $C_{40}H_{82}$) o incluso con un número mayor de átomos C.

Una manera de comparar los combustibles consiste en examinar sus calores de combustión: en general, *cuanto más alto sea el calor de combustión mejor es el combustible*. La Tabla 7.4 muestra calores aproximados de combustión para los combustibles fósiles. Estos datos indican que la *biomasa* (materia viva o materiales obtenidos a partir de ella: madera, alcoholes, basura urbana) es un combustible viable, pero los combustibles fósiles proporcionan más energía por unidad de masa.

Problemas derivados de la utilización de los combustibles fósiles. La utilización de los combustibles fósiles plantea dos problemas fundamentales. Primero, la formación de nuevos combustibles fósiles, si es que se está llevando a cabo, no puede igualar la velocidad a la que se están consumiendo los recursos existentes actualmente. Los combustibles fósiles son esencialmente fuentes de energía *no renovable*. Como se muestra en la Figura 7.20, estos combustibles se agotarán en un período de tiempo relativamente corto (al menos comparado con la extensión de la historia humana). El segundo problema son los efectos medioambientales de estos combustibles. Las impurezas de azufre que contienen dan lugar a óxidos de azufre. Las altas temperaturas de los procesos de combustión hacen que reaccionen el N_2 y O_2 del aire para formar óxidos de nitrógeno. Los óxidos de azufre y nitrógeno intervienen en la contaminación atmosférica y contribuyen de forma importante al problema medioambiental conocido como lluvia ácida. Otro pro-

▶ Todos estos problemas medioambientales se discuten de forma más completa en otras partes del texto.



▶ **FIGURA 7.20**
Estimación de la producción mundial de combustibles fósiles
La forma exacta de las curvas y el tiempo estimado para el agotamiento del combustible dependen de la estimación utilizada para la cantidad total de combustible recuperable y la velocidad de producción. Estas curvas se basan en suponer que la velocidad de consumo actual no experimentará incrementos, suposición que probablemente no es realista. Incluso un incremento del 1 por ciento anual haría que la velocidad de consumo se duplicase en 70 años, acortándose el tiempo necesario para que se agoten las reservas disponibles.

ducto inevitable de la combustión de los combustibles fósiles es el dióxido de carbono, uno de los causantes del efecto "invernadero" que puede ocasionar el calentamiento global y los cambios climáticos en la Tierra.

En los Estados Unidos de América, las reservas de carbón son muy superiores a las de petróleo y gas natural. Sin embargo, a pesar de su abundancia relativa, la utilización de carbón no se ha incrementado apreciablemente en los últimos años. Además de los efectos medioambientales ya citados, el coste económico y los peligros que conlleva la extracción de carbón en cotas profundas son considerables. La minería a cielo abierto es menos peligrosa y cara que la minería en cotas profundas, pero es más dañina para el medioambiente. Una posibilidad prometedora para utilizar las reservas de carbón consiste en transformar el carbón en combustibles líquidos o gaseosos, bien en instalaciones a cielo abierto, o bien cuando el carbón está todavía subterráneo.

Gasificación del carbón. Antes de disponer de gas natural barato en los años cuarenta, el gas obtenido a partir de carbón (llamado gas de agua o gas ciudad) era muy utilizado en los Estados Unidos de América. Este gas se preparaba haciendo pasar vapor de agua y aire a través de carbón al rojo, teniendo lugar reacciones tales como

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = +131{,}3\ kJ \tag{7.24}$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = -41{,}2\ kJ \tag{7.25}$$

$$2\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) \qquad \Delta H° = -221{,}0\ kJ \tag{7.26}$$

$$C(s) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H° = -74{,}8\ kJ \tag{7.27}$$

La reacción de gasificación principal, reacción (7.24), es muy endotérmica. El calor necesario para esta reacción se obtiene controlando cuidadosamente la combustión parcial del carbón (reacción 7.26).

El gas ciudad está formado por 23 por ciento de CO, 18 por ciento de H_2, 8 por ciento de CO_2 y 1 por ciento en volumen de CH_4. También contiene 50 por ciento de N_2 debido al aire utilizado en su obtención. Como el N_2 y el CO_2 no son combustibles, el gas ciudad tiene sólo aproximadamente del 10 al 15 por ciento del contenido calorífico del gas natural. Los procesos modernos de gasificación incluyen las siguientes características:

1. Utilización de $O_2(g)$ en vez de aire, eliminándose el $N_2(g)$ en el producto.
2. Eliminación de $CO_2(g)$ no combustible y de las impurezas de azufre. Por ejemplo,

$$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

$$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(g)$$

3. Inclusión de una etapa (llamada *metanación*) para convertir CO y H_2, en presencia de un catalizador, en CH_4.

$$CO(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$$

El producto se llama *sustituto de gas natural* (SGN) y es una mezcla de gases con composición y contenido calorífico similar al del gas natural.

Licuefacción del carbón. La primera etapa en la obtención de combustibles líquidos a partir de carbón incluye generalmente la gasificación del carbón, como en la reacción (7.24). Esta etapa es seguida por reacciones catalíticas en las que se forman hidrocarburos líquidos.

$$n\ CO + (2n + 1)\ H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\ H_2O$$

En otro proceso se forma metanol líquido.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l) \tag{7.28}$$

En Alemania en 1942 se obtuvieron 120 millones de litros de combustible para aviones a partir de carbón. En Sudáfrica, el proceso Sasol para la licuefacción de carbón es una de las fuentes principales de gasolina y otros muchos productos químicos y de derivados del petróleo.

Metanol

▶ El isooctano, $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$, es un combustible excelente para automóviles, que arde sin detonar y se le asigna un número de octanos u octanaje de 100. El heptano, $CH_3(CH_2)_5CH_3$, arde con detonaciones y causa el "golpeteo" del motor, se le asigna un número de octanos de 0. Las gasolinas se clasifican comparándolas con mezclas de estos dos hidrocarburos: una gasolina de 92 octanos es equivalente a una mezcla formada por 92 por ciento de isooctano y 8 por ciento de heptano.

El metanol, CH_3OH, puede obtenerse a partir del carbón mediante la reacción (7.28). También puede obtenerse mediante la descomposición térmica (pirólisis) de la madera, el estiércol, los sólidos de aguas residuales y las basuras urbanas. A igualdad de masas, el calor de combustión del metanol es sólo aproximadamente la mitad del de la gasolina, pero el metanol tiene un número de octanos alto, 106, comparado con el de 100 para el hidrocarburo de la gasolina isooctano y aproximadamente 92 para algunos tipos de gasolina. El metanol ha sido probado y utilizado como combustible en motores de combustión interna, encontrándose que arde de modo más limpio que la gasolina. El metanol puede utilizarse también en calefacción, en células de combustible para obtener energía eléctrica y como reactivo para preparar una gran variedad de compuestos orgánicos.

Etanol

El etanol, C_2H_5OH, se obtiene principalmente a partir del etileno, C_2H_4, que, a su vez, procede del petróleo. Actualmente el interés está centrado en la obtención de etanol por fermentación de materia orgánica, un proceso conocido a lo largo de toda la historia. La obtención de etanol por fermentación probablemente alcanza el mayor grado de desarrollo en Brasil, donde se utilizan como materia vegetal ("biomasa") el azúcar de caña y la mandioca. En los Estados Unidos el etanol se utiliza principalmente en la mezcla llamada *gasohol*, formada por 90 por ciento de gasolina y 10 por ciento de etanol. El etanol también se utiliza para aumentar el número de octanos de la gasolina.

Hidrógeno

Otro combustible que tiene un gran potencial es el hidrógeno. Sus características más atractivas son:

- su calor de combustión por gramo de combustible es más del doble del calor de combustión del metano y casi el triple del de la gasolina;
- el producto de su combustión es H_2O, sin CO ni CO_2, como sucede en la combustión de la gasolina.

Actualmente, la mayor parte del hidrógeno utilizado comercialmente se obtiene a partir del petróleo y del gas natural. (En el capítulo siguiente se discuten otros métodos de obtener hidrógeno y la posibilidad de desarrollar una economía basada en este gas.)

Fuentes de energía alternativas

Las reacciones de combustión son solamente uno de los varios procedimientos existentes para extraer energía útil de los materiales. Por ejemplo, en las células electroquímicas llamadas *células de combustible* se pueden llevar a cabo reacciones que dan los mismos productos que una combustión. La energía se libera en forma de electricidad en vez de calor (Sección 21.5). La energía solar puede utilizarse directamente, sin recurrir a la fotosíntesis. Los procesos nucleares pueden emplearse sustituyendo a las reacciones químicas (Capítulo 26).

En este siglo, se espera que aumente considerablemente la importancia de las fuentes de energía alternativas, incluidos los combustibles para automóviles.

Atención a... Grasas, hidratos de carbono y almacenamiento de energía



◄ El ejercicio aeróbico es un método excelente para quemar grasas y adquirir musculatura.

Jugar al tenis, levantar pesas, correr y practicar aerobic son formas habituales de hacer ejercicio, que es importante para tener buena salud. ¿De dónde sacamos la energía para hacer estas cosas? Sorprendentemente, la mayor parte procede de las grasas, que son el principal sistema para almacenar energía del organismo.

Al hacer ejercicio, las moléculas de grasa reaccionan con agua (se hidrolizan), formándose un grupo de compuestos llamados ácidos grasos. A través de una compleja serie de reacciones, estos ácidos grasos se transforman en dióxido de carbono y agua. La energía liberada en estas reacciones se utiliza para mover los músculos. Un ácido graso humano típico es el ácido palmítico, $CH_3(CH_2)_{14}COOH$.

La combustión directa de $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ en una bomba calorimétrica proporciona los mismos productos que cuando se metaboliza en el cuerpo humano, junto con con gran cantidad de calor.

$$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 23\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 16\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -9977\ kJ$$

Un hidrocarburo con un contenido similar de carbono e hidrógeno, $C_{16}H_{34}$, proporciona en su combustión completa una cantidad de calor similar, −10 700 kJ. La grasa almacenada en nuestros cuerpos (nuestro combustible) es comparable al combustible utilizado en los aviones. En ambos casos, el combustible añade peso, pero puede quemarse proporcionando la gran cantidad de energía necesaria para el movimiento y el sostenimiento de la vida.

La energía de los hidratos de carbono sencillos se libera más rápidamente que la de las grasas y por este motivo consumimos azúcares (zumo de frutas, tabletas de chocolate) cuando queremos recuperar energías rápidamente. Sin embargo, la combustión de 1 mol de $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa o azúcar de caña) proporciona mucha menos energía (−5640 kJ/mol) que la de un ácido graso con un

Resumen

La termoquímica estudia el calor y el trabajo que acompañan a las reacciones químicas. Las reacciones en las que pasa calor del sistema a los alrededores se llaman reacciones exotérmicas. Aquellas en las que el sistema absorbe calor se llaman reacciones endotérmicas. Los efectos caloríficos se miden habitualmente observando variaciones de temperatura en un calorímetro. El tipo de trabajo más frecuente en las reacciones químicas está relacionado con la expansión y compresión de gases y se llama trabajo de presión-volumen.

Las reacciones de combustión pueden realizarse en una bomba calorimétrica. Como estas reacciones tienen lugar a volumen constante, los calores de reacción que se miden son $q_V = \Delta U$. La mayoría de las reacciones transcurren en recipientes abiertos a la atmósfera y usamos para ella la variación de entalpía (ΔH). Para una reacción a presión constante y con trabajo sólo del tipo trabajo de presión-volumen, el calor de reacción es $q_P = \Delta H$.

Los cálculos termoquímicos son de dos tipos.

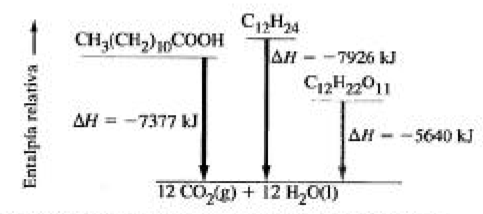
1. Cálculos de efectos caloríficos a partir de datos calorimétricos: capacidades caloríficas, calores específicos, masas y variaciones de temperatura.
2. Obtención de un valor desconocido de ΔH a partir de valores conocidos. (En algunos casos es necesario utilizar la ley de Hess. En otros casos el cálculo se basa en los conceptos de estados estándar y entalpías de formación estándar de sustancias puras y de iones en disolución acuosa).

Una de las aplicaciones más importantes de la termoquímica es el estudio de la combustión de combustibles como fuentes de energía. Hoy en día, los principales combustibles son combustibles fósiles, pero también se mencionan en el capítulo otros posibles combustibles alternativos, que se estudian más profundamente en otros capítulos del libro.

contenido similar de carbono e hidrógeno. En el diagrama entálpico de la Figura 7.21, vemos que una molécula de sacarosa está en una situación intermedia entre la de un hidrocarburo y la de los productos finales de la oxidación: CO_2 y H_2O. Por otra parte, un ácido graso está en una situación más próxima a la del hidrocarburo.

Una unidad de energía habitual para expresar los valores energéticos de los alimentos es la caloría alimentaria (Cal), que es en realidad una kilocaloría.

$$1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal} = 4{,}184 \text{ kJ}$$



▲ FIGURA 7.21 Valores energéticos de un ácido graso, un hidrato de carbono y un hidrocarburo (no representados a escala)
Estos tres compuestos similares con 12 átomos de C dan como productos de combustión 12 moles de $CO_2(g)$ y algo de $H_2O(l)$. El hidrocarburo, $C_{12}H_{24}$, es el que libera más energía en la combustión. El ácido graso, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$, llamado ácido láurico, proporciona casi la misma cantidad, pero el hidrato de carbono sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, proporciona una cantidad considerablemente menor.

Como fuentes de energía, las grasas proporcionan aproximadamente 9 Cal/g (38 kJ/g), mientras que los hidratos de carbono y las proteínas proporcionan aproximadamente 4 Cal/g (17 kJ/g).

Piense en una persona de 65 kg (143 libras), con una altura y constitución medias. Normalmente, esta persona tendría aproximadamente 11 kg (24 libras) de grasa almacenada, una reserva de combustible de aproximadamente $4{,}2 \times 10^5$ kJ. Por otra parte, si el cuerpo solamente almacenase hidratos de carbono, la reserva almacenada tendría que ser aproximadamente 25 kg. La persona de 65 kg tendría que pesar aproximadamente 80 kg (176 libras). Una imagen más dramática sería la de un pájaro que llevase sus reservas de energía en forma de hidratos de carbono en vez de grasa. El exceso de "equipaje" haría imposible que el pájaro volase.

Es importante comprender otros temas relacionados con la grasa. Primero, la cantidad de grasa almacenada que un individuo tiene normalmente es mayor que la que necesita para satisfacer sus demandas de energía. Un exceso de grasa corporal aumenta los riesgos de padecer enfermedades del corazón, diabetes y otros problemas de salud. Segundo, no hace falta consumir grasas para que el cuerpo las almacene. Todos los tipos de alimentos se descomponen durante la digestión en moléculas pequeñas y éstas se reagrupan en estructuras más complejas, que son las que el organismo necesita. Las moléculas de grasa pueden sintetizarse en nuestro cuerpo a partir de las moléculas pequeñas procedentes de los hidratos de carbono, por ejemplo. Las investigaciones médicas actuales indican que las dietas más saludables son las que obtienen la mayor parte de las calorías a partir de hidratos de carbono, recomendándose un porcentaje de calorías de naturaleza grasa en la ingesta menor del 30 por ciento.

Ejemplo de recapitulación

Cuando se quema parcialmente carbón en presencia de O_2 y H_2O se obtiene una mezcla de $CO(g)$ y $H_2(g)$ denominada *gas de agua*. Este gas puede utilizarse para sintetizar compuestos orgánicos o como combustible. El gas de agua suele estar formado por 55,0 por ciento de $CO(g)$, 33,0 por ciento de $H_2(g)$ y 12,0 por ciento *en volumen* de otros gases no combustibles (principalmente CO_2).

¿Hasta qué temperatura se podrá calentar 1,00 kg de agua que está a 25,0 °C utilizando el calor liberado en la combustión de 1,00 L de este gas de agua en condiciones estándar?

1. *Determine el número de moles de $CO(g)$ y $H_2(g)$ en una muestra de 1,00 L.* Utilice el volumen molar en condiciones estándar para calcular el número total de moles de gas.

$$? \text{ mol gas} = 1{,}00 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol gas}}{22{,}4 \text{ L}} = 0{,}0446 \text{ mol gas}$$

A continuación utilice la expresión (6.17) para encontrar el número de moles de gases combustibles

$$? \text{ mol CO} = 0{,}0446 \text{ mol gas} \times \frac{55{,}0 \text{ mol CO}}{100 \text{ mol gas}}$$

$$= 0{,}0245 \text{ mol CO}$$

$$? \text{ mol } H_2 = 0{,}0446 \text{ mol gas} \times \frac{33{,}0 \text{ mol } H_2}{100 \text{ mol gas}}$$

$$= 0{,}0147 \text{ mol } H_2$$

2. *Utilice los datos de las tablas para calcular la entalpía de combustión de 1,00 L del gas de agua.* Escriba una ecuación para la combustión de $CO(g)$, escriba los datos de $\Delta H_f°$ debajo de la ecuación y determine $\Delta H°_{comb}$ para el CO.

$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

	$CO(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta H_f°$ kJ/mol	−110,5	0	−393,5

$$\Delta H°_{comb} = 1 \text{ mol } CO_2 \times (-393{,}5 \text{ kJ/mol } CO_2) - 1 \text{ mol CO} \times (-110{,}5 \text{ kJ/mol CO}) = -283{,}0 \text{ kJ}$$

Por tanto, la entalpía de combustión de 0,0245 mol de CO es

$$0{,}0245 \text{ mol CO} \times \frac{-283{,}0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CO}} = -6{,}93 \text{ kJ}$$

Ahora repita estos cálculos para la combustión de 0,0147 mol de $H_2(g)$.

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

$\Delta H_f°$ kJ/mol   0   0   −285,8

$$\Delta H°_{comb} = 1 \text{ mol } H_2O \times (-285{,}8 \text{ kJ/mol } H_2O)$$
$$= -285{,}8 \text{ kJ, y para } 0{,}0147 \text{ mol de } H_2$$

$$0{,}0147 \text{ mol } H_2 \times \frac{-285{,}8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2} = -4{,}20 \text{ kJ}$$

La entalpía de combustión de 1,00 L de gas de agua es $\Delta H° = -6{,}93 \text{ kJ} - 4{,}20 \text{ kJ} = -11{,}13 \text{ kJ}$

3. *Utilice* la Ecuación (7.6). La reacción de combustión es el sistema y el 1,00 kg de agua los alrededores.

$$q_{agua} = -q_{sistema} = -(-11{,}13 \text{ kJ}) = 11{,}13 \text{ kJ}$$
$$= 1{,}113 \times 10^4 \text{ J}$$

Además,

$$q_{agua} = \text{masa de agua} \times \text{calor específico del agua} \times \Delta T$$

$$1{,}113 \times 10^4 \text{ J} = 1{,}00 \times 10^3 \text{ g } H_2O \times \frac{4{,}18 \text{ J}}{\text{g } H_2O \text{ °C}} \times \Delta T$$

$$\Delta T = 2{,}66 \text{ °C, donde } \Delta T = T_f - T_i$$

$$T_f = T_i + \Delta T = 25{,}0 \text{ °C} + 2{,}66 \text{ °C} = 27{,}7 \text{ °C}$$

Términos clave

alrededores (7.1)
bomba calorimétrica (7.3)
calor (7.2)
calor de reacción (7.3)
calor específico (7.2)
caloría (cal) (7.2)
calorímetro (7.3)
capacidad calorífica (7.2)
diagrama entálpico (7.6)
endotérmico (7.3)
energía (7.1)
energía cinética (7.1)
energía interna (*U*) (7.5)
energía potencial (7.1)
energía química (7.3)
energía térmica (7.1)
entalpía (*H*) (7.6)
entalpía de formación estándar (7.8)
entalpía de reacción estándar ($\Delta H°$) (7.6, 7.8)
estado estándar (7.6)
exotérmico (7.3)
función de estado (7.5)
ley de Hess (7.7)
ley de la conservación de la energía (7.2)
primer principio de la termodinámica (7.5)
sistema (7.1)
sistema abierto (7.1)
sistema aislado (7.1)
sistema cerrado (7.1)
trabajo (7.1, 7.4)
trabajo de presión-volumen (7.4)
variación de entalpía (ΔH) (7.6)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** ΔH; **(b)** $P\Delta V$; **(c)** $\Delta H_f°$ **(d)** estado estándar; **(e)** combustible fósil.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** ley de la conservación de la energía; **(b)** bomba calorimétrica; **(c)** función de estado; **(d)** diagrama entálpico; **(e)** ley de Hess.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** sistema y alrededores; **(b)** calor y trabajo; **(c)** calor específico y capacidad calorífica; **(d)** proceso exotérmico y endotérmico.
4. Calcule la cantidad de calor
   (a) que hace falta para elevar la temperatura de 9,25 L de agua de 22,0 a 29,4 °C, expresada en *kilocalorías;*
   (b) implicada en un descenso de 33,5 °C en la temperatura de una barra de aluminio de 5,85 kg (calor específico del aluminio = 0,903 J g^{-1} °C^{-1}), expresada en *kilojulios*.
5. Calcule la temperatura final resultante cuando
   (a) una muestra de agua de 12,6 g a 22,9 °C absorbe 875 J de calor;
   (b) una muestra de platino de 1,59 kg a 78,2 °C cede 1,05 kcal en forma de calor (calor específico de Pt = 0,032 cal g^{-1} °C^{-1}).
6. A partir de la información suministrada calcule
   (a) el calor específico del tolueno (C_7H_8), sabiendo que para elevar la temperatura de una muestra de 15,0 g desde 22,3 a 29,6 °C hacen falta 186 J;
   (b) la temperatura final de una muestra de agua de 2,25 kg inicialmente a 23,1 °C cuando cede un calor de 2,75 kcal.
7. Se calienta una mezcla de 118 g de cobre y 197 g de agua de 22, 7 a 79,2 °C. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, absorbe la mezcla? (Calores específicos: agua, 4,18 J g^{-1} °C^{-1}; cobre 0,385 J g^{-1} °C^{-1}.)
8. Cuando se sumerje una pieza de hierro de 1,22 kg que está a 126,5 °C en 981 g de agua a 22,1 °C, la temperatura se eleva hasta 33,4 °C. Determine el calor específico del hierro, expresado en J g^{-1} °C^{-1}.
9. *Sin hacer cálculos detallados* decida cuál de la siguientes temperaturas puede esperarse cuando se mezclan 75,0 ml de agua a 80,0 °C y 100,0 mL de agua a 20,0 °C: (1) 40 °C; (2) 46 °C; (3) 50 °C; (4) 28 °C. Justifique su respuesta.
10. ¿Cuál es la variación de energía interna de un sistema, ΔU si
    (a) absorbe un calor de 67 J y realiza un trabajo de 67 J?
    (b) absorbe un calor de 356 J y realiza un trabajo de 592 J?

(c) cede un calor de 38 J y se realiza sobre él un trabajo de 171 J;
(d) no absorbe calor y realiza un trabajo de 416 J.

11. Después de su combustión completa, las siguientes sustancias ceden las cantidades de calor que se indican. Exprese sus calores de combustión respectivos en kilojulios por mol de sustancia.
(a) 0,584 g de propano, $C_3H_8(g)$, proporcionan 29,4 kJ;
(b) 0,136 g de alcanfor, $C_{10}H_{16}O$, proporcionan 1,26 kcal;
(c) 2,35 mL de acetona, $(CH_3)_2CO(l)$ (d = 0,791 g/mL), proporcionan 58,3 kJ.

12. Cuando se quema una muestra en una bomba calorimétrica cede 5228 cal y se incrementa la temperatura del dispositivo calorimétrico en 4,39 °C. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro, expresada en kilojulios por grado Celsius.

13. Se queman por completo en una bomba calorimétrica las siguientes sustancias. El dispositivo calorimétrico tiene una capacidad calorífica de 5,136 kJ/°C. Calcule en cada caso la temperatura final, sabiendo que la temperatura inicial del agua es 22,43 °C.
(a) 0,3268 g de cafeína, $C_8H_{10}O_2N_4$; calor de combustión = −1014,2 kcal/mol de cafeína;
(b) 1,35 mL de metil etil cetona, (d = 0,805 g/mL); calor de combustión = −2444 kJ/mol de metil etil cetona.

14. En una bomba calorimétrica se realiza un experimento con xilosa, $C_5H_{10}O_5(s)$, como sustancia combustible, obteniéndose los siguientes datos

masa de xilosa quemada :	1,183 g
capacidad calorífica del calorímetro:	4,728 kJ/°C
temperatura inicial del calorímetro:	23,29 °C
temperatura final del calorímetro:	27,19 °C

(a) ¿Cuál es el calor de combustión de la xilosa, expresado en kilojulios por mol?
(b) Escriba la ecuación química para la combustión completa de la xilosa, indicando el valor de ΔH en esta ecuación (suponga que para esta reacción $\Delta U \approx \Delta H$).

15. Un calorímetro de vaso de poliestireno contiene 100,0 mL de HCl 0,300 M a 20,3 °C. Cuando se añaden 1,82 g de Zn(s), la temperatura se eleva hasta 30,5 °C. ¿Cuál es el calor de reacción por mol de Zn? Haga las mismas suposiciones que en el Ejemplo 7.4 y suponga también que no se pierde calor mediante el $H_2(g)$ que escapa.

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

16. Se añade una muestra de 0,75 g de KCl a 35,0 g de H_2O que están en un vaso de poliestireno y se agita hasta su disolución. La temperatura de la disolución desciende desde 24,8 a 23,6 °C.
(a) ¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico?
(b) ¿Cuál es el calor de disolución del KCl expresado en kilojulios por mol?

17. El calor de disolución del acetato de potasio en agua es −15,3 kJ/mol $KC_2H_3O_2$. Si se disuelven 0,136 moles de $KC_2H_3O_2$ en 525 mL de agua que está inicialmente a 25,1 °C, ¿cuál será la temperatura final de la disolución?

18. Escriba las ecuaciones químicas ajustadas que tienen las siguientes variaciones de entalpía estándar.
(a) ΔH_f° = +82,05 kJ/mol $N_2O(g)$
(b) ΔH_f° = −394,1 kJ/mol $SO_2Cl_2(l)$
(c) $\Delta H^\circ_{combustión}$ = −1527 kJ/mol $CH_3CH_2COOH(l)$

19. La combustión completa del butano, $C_4H_{10}(g)$, se representa mediante la ecuación

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -2877\ kJ$$

¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se desprende en la combustión completa de (a) 1,325 g de $C_4H_{10}(g)$; (b) 28,4 L de $C_4H_{10}(g)$ medidos en condiciones estándar; (c) 12,6 L de $C_4H_{10}(g)$ a 23,6 °C y 738 mmHg?

20. La entalpía de formación estándar del $NH_3(g)$ es −46,11 kJ/mol de NH_3. ¿Cuál es el valor de ΔH° para la siguiente reacción?

$$\frac{2}{3}NH_3(g) \longrightarrow \frac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ =$$

21. Utilice la ley de Hess para determinar ΔH° de la reacción

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g),\ \text{sabiendo que}$$

$$(1)\ C(grafito) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ = -110{,}54\ kJ$$

$$(2)\ C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393{,}51\ kJ$$

22. Utilice la ley de Hess para determinar ΔH° de la reacción $C_3H_4(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$ sabiendo que

$$(1)\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -285{,}8\ kJ$$

$$(2)\ C_3H_4(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1937\ kJ$$

$$(3)\ C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2219{,}1\ kJ$$

23. Conocida la siguiente información:

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H_1^\circ$$

$$NH_3(g) + \frac{5}{4}O_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{3}{2}H_2O(l) \qquad \Delta H_2^\circ$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_3^\circ$$

Determine ΔH° de la siguiente reacción, expresándola en función de ΔH_1°, ΔH_2°, ΔH_3°.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H^\circ = ?$$

24. Utilice las entalpías estándar de formación de la Tabla 7.2 y la Ecuación (7.21) para determinar las variaciones de entalpía de las siguientes reacciones
(a) $C_3H_8(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + CH_4(g)$
(b) $2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

25. Utilice las entalpías de formación de las Tablas 7.2 y 7.3 y la Ecuación (7.21) para determinar las variación de entalpía estándar de la siguiente reacción

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_3(g)$$

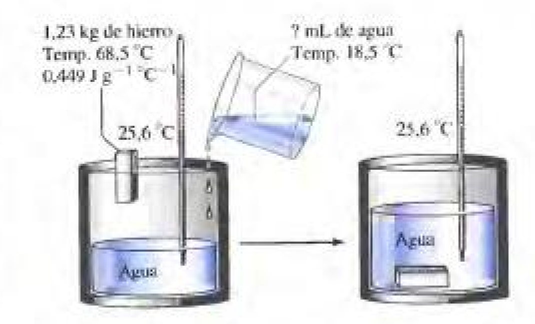
26. Utilice la información que se da a continuación, los datos del Apéndice D y la Ecuación (7.21) para calcular la entalpía de formación estándar *por mol* de ZnS(s).

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -878{,}2\ kJ$$

Ejercicios

Capacidad calorífica (calor específico)

27. *Véase* el Ejemplo 7.2. Se repite el experimento sustituyendo el plomo por otros metales. Las masas y las temperaturas iniciales del metal y el agua son las mismas de la Figura 7.3. Las temperaturas finales son Zn, 38,9 °C; **(b)** Pt, 28,8 °C; **(c)** Al, 52,7 °C. ¿Cuál es el calor específico de cada metal, expresado en $J\ g^{-1}\ °C^{-1}$?
28. Un trozo de plata de 75,0 g se calienta hasta 80,0 °C y se sumerje en 50,0 g de agua a 23,2 °C. La temperatura final de la mezcla $Ag-H_2O$ es 27,6 °C. ¿Cuál es el calor específico de la plata?
29. Un trozo de hierro de 465 g se saca de un horno y se sumerje en 375 g de agua en un recipiente aislado. La temperatura del agua aumenta de 26 a 87 °C. Si el calor específico del hierro es $0,449\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$, ¿cuál era la temperatura original del horno?
30. Una pieza de acero inoxidable (calor específico = $0,50\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$) se traslada desde un horno a 183 °C hasta un recipiente con 125 mL de agua a 23,2 °C, en el que se la sumerje. La temperatura del agua aumenta hasta 51,5 °C. ¿Cuál es la masa del acero? ¿Qué precisión tiene este método de determinación de masas? Justifique su respuesta.
31. Se sumerje una muestra de 1,00 kg de magnesio que está a 40,0 °C en 1,00 L de agua que está en un recipiente aislado a una temperatura constante de 20,0 °C. ¿Cuál será la temperatura final de la mezcla $Mg-H_2O$? (Calor específico del Mg = $1,024\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$.)
32. Un latón tiene una densidad de $8,40\ g/cm^3$ y un calor específico de $0,385\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$. Se introduce una pieza de $15,2\ cm^3$ de este latón que está a una temperatura de 163 °C en un recipiente aislado conteniendo 150,0 g de agua a 22,4 °C. ¿Cuál será la temperatura final de la mezcla latón-agua?
33. Se introduce una muestra de 74,8 g de cobre que está a 143,2 °C en un recipiente aislado conteniendo 165 mL de glicerina, $C_3H_8O_3(l)$ (d = 1,26 g/mL), a 24,8 °C. La temperatura final es 31,1 °C. El calor específico del cobre 0,385 $J\ g^{-1}\ °C^{-1}$. ¿Cuál es la capacidad calorífica de la glicerina expresada en $J\ mol^{-1}\ °C^{-1}$?
34. ¿Qué volumen de agua a 18,5 °C hay que añadir junto con una pieza de 1,23 kg de hierro a 68,5 °C para que la temperatura del agua del recipiente aislado de la figura permanezca constante en 25,6 °C?



Calores de reacción

35. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, interviene en la obtención de 283 kg de cal apagada $Ca(OH)_2$?
$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \qquad \Delta H° = -65,2\ kJ$$
36. La variación de entalpía estándar en la combustión del hidrocarburo octano es $\Delta H° = -5,48 \times 10^3\ kJ/mol\ C_8H_{18}(l)$. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se libera *por cada galón* de octano quemado? (Densidad del octano = 0,703 g/mL; 1 gal = 3,785 L.)
37. La combustión del metano, que es el componente principal del gas natural, se representa mediante la ecuación
$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890,3\ kJ$$
(a) ¿Qué masa de metano, expresada en kilogramos, debe arder para que se libere un calor de $2,80 \times 10^7$ kJ?
(b) ¿Qué cantidad de calor, expresado en kilojulios, se libera en la combustión completa de $1,65 \times 10^4$ L de $CH_4(g)$, medidos a 18,6 °C y 768 mmHg?
(c) Si la cantidad de calor calculada en el apartado (b) pudiese transferirse al agua con 100 por cien de eficiencia, ¿qué volumen de agua, expresado en litros, podría calentarse de 8,8 a 60,0 °C?
38. *Véase* el Ejemplo de recapitulación. ¿Qué volumen del gas de agua, medido en condiciones normales y quemado en un recipiente abierto a la atmósfera (proceso a presión constante), hace falta para calentar 40,0 gal de agua de 15,2 a 65,0 °C? 1 gal. = 3,785 L.
39. La combustión de las mezclas hidrógeno-oxígeno se utiliza para obtener las temperaturas muy altas (aproximadamente 2500 °C) necesarias para ciertas operaciones de soldadura. Considere la reacción como
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = -241,8\ kJ$$
¿Qué cantidad de calor, expresado en kilojulios, se desprende cuando se queman 180 g de una muestra que contiene partes iguales en masa de H_2 y O_2?
40. Las mezclas de termita se utilizan para algunas soldaduras. La reacción de la termita es extraordinariamente exotérmica.
$$Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s) \qquad \Delta H = -852\ kJ$$
Se mezclan a temperatura ambiente (25 °C) 1,00 mol de Fe_2O_3 y 2,00 moles de Al y se inicia la reacción. El calor liberado queda retenido en los productos, cuyo calor específico combinado puede tomarse aproximadamente como $0,8\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$ en un amplio intervalo de temperaturas. El punto de fusión del hierro es 1530 °C. Demuestre que la cantidad de calor liberada es sobradamente suficiente para elevar la temperatura de los productos hasta el punto de fusión del hierro.

41. Se añaden 0,205 g de hidróxido de potasio, KOH, a 55,9 g de agua que están en un vaso de poliestireno. La temperatura del agua se eleva de 23,5 a 24,4 °C. [Suponga que el calor específico de KOH(aq) diluido es igual al del agua.]
(a) ¿Cuál es el valor aproximado del calor de disolución de KOH, expresado en kilojulios por mol de KOH?
(b) ¿Cómo se podría mejorar la precisión de esta medida *sin* modificar el aparato?

42. El calor de disolución de KI(s) en agua es +20,3 kJ/mol KI. Si se añade KI a una cantidad suficiente de agua que está en un vaso de poliestireno a 23,5 °C, para tener 150,0 mL de KI 2,50 M, ¿cuál será la temperatura final? (Suponga para KI 2,50 M una densidad de 1,30 g/mL y un calor específico de 2,7 J g^{-1} $°C^{-1}$.)

43. Imagine que quiere hacer un experimento en clase para mostrar un proceso endotérmico y desea rebajar la temperatura de 1400 mL de agua que están en un recipiente aislado de 25 a 10 °C. ¿Qué masa aproximada de $NH_4Cl(s)$ debe disolver en agua para conseguir esto? El calor de disolución de NH_4Cl es +14,7 kJ/mol NH_4Cl.

44. Cuando se preparan disoluciones de solutos que liberan calor al disolverse hay que tomar precauciones. El calor de disolución de NaOH es −44,5 kJ/mol NaOH. ¿Qué temperatura se alcanzará como máximo al preparar 500 mL de NaOH 7,0 M utilizando agua que está a 21 °C? Suponga que la disolución tiene una densidad de 1,08 g/mL y un calor específico de 4,00 J g^{-1} $°C^{-1}$.

45. *Veáse* el Ejemplo 7.4. El producto de la neutralización es NaCl 0,500 M. Suponga para esta disolución una densidad de 1,02 g/mL y un calor específico de 4,02 J g^{-1} $°C^{-1}$. Suponga también que la capacidad calorífica del vaso de poliestireno es 10J/°C y calcule de nuevo el calor de neutralización.

46. El calor de neutralización de HCl(aq) y NaOH(aq) es −55,84 kJ/mol H_2O obtenido. Si se añaden 50,00 mL de NaOH 1,05 M a 25,00 mL de HCl 1,86 M, estando ambas disoluciones inicialmente a 24,72 °C, ¿cuál será la temperatura final? (Suponga que no hay pérdidas de calor hacia el aire circundante y que la disolución obtenida en la reacción de neutralización tiene una densidad de 1,02 g/mL y un calor específico de 3,98 J g^{-1} $°C^{-1}$.)

Variaciones de entalpía y estados de la materia

47. ¿Qué masa de hielo puede fundirse con una cantidad de calor coincidente con la necesaria para elevar la temperatura de 3,50 mol de $H_2O(l)$ 50,0 °C? [$\Delta H°_{fusión}$ = 6,01 kJ/mol $H_2O(s)$]

48. ¿Cuál será la temperatura final del agua de un recipiente aislado si se hacen pasar 5,00 g de vapor de agua [$H_2O(g)$] a 100,0 °C a través de 100,0 g de agua a 25,0 °C? ($\Delta H°_{vap}$ = 40,6 kJ/ mol H_2O)

49. Una bola de rodamiento de acero inoxidable de 125 g (calor específico 0,50 J g^{-1} $°C^{-1}$ a 525,0 °C se introduce en 75,0 mL de agua a 28,5 °C que están en un vaso de poliestireno abierto. La temperatura se eleva a 100,0 °C y el agua comienza a hervir. ¿Qué masa de agua se evapora mientras continúa la ebullición? ($\Delta H°_{vap}$ = 40,6 kJ/mol H_2O)

50. Si la bola de rodamiento del Ejercicio 49 se arroja sobre un gran bloque de hielo a 0 °C, ¿qué masa de agua líquida se formará? [$\Delta H°_{fusión}$ = 6,01 kJ/mol $H_2O(s)$]

Bombas calorimétricas

51. Una muestra de 1,620 g de naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, se quema por completo en una bomba calorimétrica y se observa un aumento de temperatura de 8,44 °C. Si el calor de combustión del naftaleno es −5156 kJ/mol $C_{10}H_8$, ¿cuál es la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica?

52. El ácido salicílico, $C_7H_6O_3$, ha sido propuesto como sustancia estándar en calorimetría. Su calor de combustión es $-3{,}023 \times 10^3$ kJ/ mol $C_7H_6O_3$. Determine la capacidad calorífica del conjunto de la bomba calorimétrica (es decir, recipiente, agua, agitador, termómetro, cables,...) a partir de los siguientes datos.

masa de ácido salicílico quemada :	1,201 g
temperatura inicial del calorímetro:	23,68 °C
temperatura final del calorímetro:	29,82 °C

53. *Veáse* el Ejemplo 7.3. Utilizando el calor de combustión de la sacarosa obtenido en este ejemplo, calcule la variación de temperatura (ΔT) que se produce al quemar 1,227 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en una bomba calorimétrica que tiene una capacidad calorífica de 3,87 kJ/°C.

54. Se quema en una bomba calorimétrica una muestra de 1,397 g de timol, $C_{10}H_{14}O(s)$, sustancia empleada como conservante y antiséptico. La temperatura aumenta 11,23 °C y la capacidad calorífica del calorímetro es 4,68 kJ/°C. ¿Cuál es el calor de combustión del timol, expresado en kilojulios por mol de $C_{10}H_{14}O$?

Trabajo de presión-volumen

55. Calcule la cantidad de trabajo, expresada en julios, correspondiente a la expansión de 3,5 L de un gas (ΔV) frente a una presión de 748 mmHg en las unidades **(a)** atmósferas litro (atm L); **(b)** julios (J); **(c)** calorías (cal).

56. Calcule la cantidad de trabajo, expresada en julios, correspondiente a una compresión de un gas desde 5,62 L a 3,37 L bajo una presión constante de 1,23 atm.

57. Se permite que una muestra de 1,00 g de Ne(g) a 1 atm de presión y 27°C se expanda en un recipiente de 2,50 L en el que se ha hecho el vacío. ¿Realiza trabajo el gas? Razone su respuesta.

58. El aire comprimido de los botes de aerosol puede utilizarse para eliminar el polvo de los equipos electrónicos. ¿Realiza trabajo el aire cuando escapa del bote?

59. ¿Se realiza trabajo en cada uno de los siguientes procesos si la reacción se lleva a cabo a presión constante en un recipiente abierto a la atmósfera? **(a)** neutralización de $Ba(OH)_2(aq)$ y $HCl(aq)$; **(b)** conversión de dióxido de nitrógeno gaseoso en tetróxido de dinitrógeno gaseoso; **(c)** descomposición de carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono gas.

60. ¿Se realiza trabajo en cada uno de los siguientes procesos si la reacción se lleva a cabo a presión constante en un recipiente abierto a la atmósfera? En caso afirmativo, ¿realiza trabajo el sistema reaccionante o se realiza trabajo sobre él? **(a)** reacción de los gases monóxido de nitrógeno y oxígeno para formar dióxido de nitrógeno gaseoso; **(b)** precipitación de hidróxido de magnesio por reacción de NaOH y $MgCl_2$; **(c)** reacción de sulfato de cobre(II) y vapor de agua para formar sulfato de cobre(II) pentahidratado.

Primer principio de la termodinámica

61. ¿Cuál es la variación de energía interna de un sistema si el sistema **(a)** absorbe un calor de 58 J y realiza un trabajo de 58 J? **(b)** ¿absorbe un calor de 125 J y realiza un trabajo de 687 J? **(c)** ¿cede un calor de 280 cal y se realiza sobre él un trabajo de 1,25 kJ?

62. ¿Cuál es la variación de energía interna de un sistema si los *alrededores* **(a)** le transfieren un calor de 235 J y realizan un trabajo de 128 J sobre el sistema? **(b)** ¿absorben un calor de 145 J del sistema y realizan un trabajo sobre el mismo de 98 J? **(c)** ¿no intercambian calor pero el sistema realiza sobre ellos un trabajo de 1,07 kJ?

63. La energía interna de una determinada cantidad de un gas ideal depende solamente de su temperatura. Se permite que una muestra de un gas ideal se expanda a temperatura constante (expansión isotérmica). **(a)** ¿Realiza trabajo el gas? **(b)** ¿Intercambia calor el gas con los alrededores? **(c)** ¿Qué sucede con la temperatura del gas? **(d)** ¿Cuál es el valor de ΔU para el gas?

64. En un proceso *adiabático* el sistema está térmicamente aislado de sus alrededores, es decir, no hay intercambio de calor entre ambos. En la expansión adiabática de un gas ideal **(a)** ¿Realiza trabajo el gas? **(b)** La energía interna del gas ¿aumenta, disminuye o permanece constante? **(c)** ¿Qué sucede con la temperatura del gas?
(*Sugerencia: veáse* el Ejercicio 63.)

65. Razone si será posible la siguiente observación? Un gas ideal se expande isotérmicamente realizando un trabajo que duplica al calor absorbido de los alrededores.
(*Sugerencia: veánse* los Ejercicios 63 y 64.)

66. Razone si será posible la siguiente observación? Un gas ideal se comprime mientras absorbe calor de los alrededores.
(*Sugerencia: veánse* los Ejercicios 63 y 64.)

Relación entre ΔH y ΔU

67. Una de las siguientes expresiones del calor de una reacción química es cierta, independientemente de cómo se realice la reacción. ¿Cuál es la expresión correcta? Razone su respuesta. **(a)** q_V; **(b)** q_P; **(c)** $\Delta U - w$; **(d)** ΔU; **(e)** ΔH.

68. Determine si ΔH es menor, mayor o igual que ΔU para las siguientes reacciones. Recuerde que "mayor que" significa más positivo o menos negativo y "menor que" significa menos positivo o más negativo. Suponga que el único cambio de volumen importante durante una reacción a presión constante es el correspondiente a las cantidades de gases.
(a) Combustión de un mol de 1-butanol líquido.
(b) Combustión de un mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$.
(c) Descomposición de nitrato de amonio sólido para dar agua líquida y monóxido de dinitrógeno gaseoso.

69. El calor de combustión del 2-propanol a 298,15 K, determinado en una bomba calorimétrica, es $-33{,}41$ kJ/g. Determine los valores de **(a)** ΔU y **(b)** ΔH para la combustión de un mol de 2-propanol.

70. Escriba una ecuación para representar la combustión del timol descrita en el Ejercicio 54. Incluya en esta ecuación los valores de $\Delta U°$ y $\Delta H°$.

Ley de Hess

71. Determine $\Delta H°$ para la reacción
$$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_4Cl_2(l)$$
sabiendo que
$$4\,HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -202{,}4\text{ kJ}$$
$$2\,HCl(g) + C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_4Cl_2(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H° = -318{,}7\text{ kJ}$$

72. Determine $\Delta H°$ para la reacción
$$N_2H_4(l) + 2\,H_2O_2(l) \longrightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(l)$$
a partir de los siguientes datos
$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -622{,}2\text{ kJ}$$
$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\text{ kJ}$$
$$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(l) \qquad \Delta H° = -187{,}8\text{ kJ}$$

73. El sustituto de gas natural (SGN) es una mezcla de gases que contiene $CH_4(g)$ y que puede utilizarse como combustible. Una reacción para obtener esta mezcla es

$$4\,CO(g) + 8\,H_2(g) \longrightarrow 3\,CH_4(g) + CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = ?$$

Utilizando los datos adecuados de entre los que se dan a continuación, calcule $\Delta H°$ para esta reacción del SGN.

$$C(grafito) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H° = -110{,}5\ kJ$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283{,}0\ kJ$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285{,}8\ kJ$$

$$C(grafito) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H° = -74{,}81\ kJ$$

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890{,}3\ kJ$$

74. El tetracloruro de carbono, CCl_4 es un importante disolvente comercial que se prepara mediante la reacción entre $Cl_2(g)$ y un compuesto del carbono. Determine $\Delta H°$ para la reacción

$$CS_2(l) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + S_2Cl_2(l)$$

Seleccione los datos adecuados de entre los que se dan a continuación.

$$CS_2(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g) \qquad \Delta H° = -1077\ kJ$$

$$2\,S(s) + Cl_2(g) \longrightarrow S_2Cl_2(l) \qquad \Delta H° = -58{,}2\ kJ$$

$$C(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) \qquad \Delta H° = -135{,}4\ kJ$$

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H° = -296{,}8\ kJ$$

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow SO_2Cl_2(l) \qquad \Delta H° = +97{,}3\ kJ$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -393{,}5\ kJ$$

$$CCl_4(l) + O_2(g) \longrightarrow COCl_2(g) + Cl_2O(g) \qquad \Delta H° = -5{,}2\ kJ$$

75. Utilice la ley de Hess y los siguientes datos,

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -802\ kJ$$

$$CH_4(g) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) + 2\,H_2(g) \qquad \Delta H° = +247\ kJ$$

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad \Delta H° = +206\ kJ$$

para calcular $\Delta H°$ de la reacción

$$CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) + 2\,H_2(g)$$

muy utilizada como fuente comercial de gas hidrógeno.

76. Los calores de combustión estándar ($\Delta H°$) del 1,3-butadieno [$C_4H_6(g)$], butano [$C_4H_{10}(g)$], y $H_2(g)$ son −2540,2, −2877,6, y −285,8 kJ por mol, respectivamente. Utilice estos datos para calcular el calor de la hidrogenación del 1,3-butadieno a butano.

$$C_4H_6(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_4H_{10}(g) \qquad \Delta H° = ?$$

[*Sugerencia:* escriba las ecuaciones para las reacciones de combustión. En todas ellas los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.]

Entalpías de formación estándar

77. ¿Por qué son positivas las entalpías de formación estándar de algunos compuestos mientras que las de otros son negativas? ¿Es probable que muchos compuestos tengan una entalpía de formación estándar nula? Razone su respuesta.

78. Sólo una de las siguientes afirmaciones es correcta. Seleccione la correcta y corrija las equivocadas. La entalpía de formación estándar del $CO_2(g)$ es **(a)** 0; **(b)** la entalpía de combustión estándar de C(grafito); **(c)** la suma de las entalpías de formación estándar de CO(g) y $O_2(g)$; **(d)** la entalpía de combustión estándar de CO(g).

79. Utilice las entalpías de formación estándar de la Tabla 7.2 para determinar la variación de entalpía a 25 °C de la reacción

$$2\,Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,HCl(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

80. Utilice los datos del Apéndice D para determinar la variación de entalpía a 25 °C de la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

81. Utilice los datos de la Tabla 7.2 para determinar el calor de combustión estándar de $C_2H_5OH(l)$ cuando los reactivos y los productos se mantienen a 25 °C y 1 atm.

82. Utilice los datos de la Tabla 7.2, y el dato $\Delta H° = -3509$ kJ para la combustión completa de un mol de pentano, $C_5H_{12}(l)$, para calcular $\Delta H°$ para la síntesis de 1 mol de $C_5H_{12}(l)$ a partir de CO(g) y $H_2(g)$.

$$5\,CO(g) + 11\,H_2(g) \longrightarrow C_5H_{12}(l) + 5\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = ?$$

(*Sugerencia:* puede obtener $\Delta H_f°\,[C_5H_{12}(l)]$ a partir de la ecuación de combustión.)

83. Utilice los datos de la Tabla 7.2 y $\Delta H°$ de la siguiente reacción para determinar la entalpía de formación estándar de $CCl_4(g)$ a 25 °C y 1 atm.

$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g) + 4\,HCl(g) \qquad \Delta H° = -397{,}3\ kJ$$

84. Utilice los datos de la Tabla 7.2 y $\Delta H°$ de la siguiente reacción para determinar la entalpía de formación estándar del hexano, $C_6H_{14}(l)$, a 25 °C y 1 atm.

$$2\,C_6H_{14}(l) + 19\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 14\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -8326\ kJ$$

85. Utilice los datos de la Tabla 7.3 y del Apéndice D para determinar la variación de entalpía estándar de la reacción

$$Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) \qquad \Delta H° = ?$$

86. Utilice los datos de la Tabla 7.3 y del Apéndice D para determinar la variación de entalpía estándar de la reacción

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_4^+ \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H° = ?$$

87. La descomposición de la piedra caliza, $CaCO_3(s)$, en cal, CaO(s) y $CO_2(g)$ se lleva a cabo en un horno de gas. Utilice los datos del Apéndice D para determinar cuánto calor es necesario para descomponer $1{,}35 \times 10^3$ kg de $CaCO_3(s)$. (Suponga que los calores de reacción son los mismos que a 25 °C y 1 atm.)

88. Utilice los datos de la Tabla 7.2 para calcular el volumen de butano, $C_4H_{10}(g)$, medido a 24,6 °C y 756 mmHg, que hace falta quemar para obtener un calor de $5{,}00 \times 10^4$ kJ.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

89. Una unidad térmica británica (Btu) se define como la cantidad de calor necesaria para modificar 1 °F la temperatura de 1 lb de agua. Suponga que el calor específico del agua es independiente de la temperatura. ¿Cuánto calor hace falta para aumentar la temperatura del agua que hay en un depósito de 40 gal desde 48 a 145 °F **(a)** en Btu; **(b)** en kcal; **(c)** en kJ?

90. Se arroja una esfera de 7,26 kg (como las utilizadas en el deporte de lanzamiento de peso) desde lo alto de un edificio de 168 m de altura. ¿Cuál será el máximo incremento de temperatura que experimentará la esfera? Suponga para la esfera un calor específico de 0,47 $J\ g^{-1}\ °C^{-1}$. ¿Por qué el incremento de temperatura medido sería probablemente menor del valor calculado?

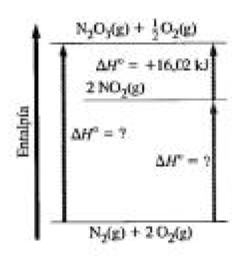
91. En las bombas calorimétricas existe la alternativa de establecer la capacidad calorífica del calorímetro, *excluyendo* el agua que contiene. Se calculan separadamente el calor absorbido por el agua y por el resto del calorímetro y después se suman.

Una bomba calorimétrica conteniendo 983,5 g de agua se calibra mediante la combustión de 1,354 g de antraceno. La temperatura del calorímetro se eleva de 24,87 a 35,63 °C. Cuando se queman en la misma bomba 1,053 g de ácido cítrico pero conteniendo 968,6 g de agua, la temperatura aumenta de 25,01 a 27,19 °C. El calor de combustión del antraceno, $C_{14}H_{10}(s)$, es -7067 kJ/mol $C_{14}H_{10}$. ¿Cuál es el calor de combustión del ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, expresado en kilojulios por mol?

92. El método del Ejercicio 91 se utiliza en algunos experimentos con bombas calorimétricas. Se quema en exceso de $O_2(g)$ una muestra de 1,148 g de ácido benzoico en una bomba que está inmersa en 1181 g de agua. La temperatura del agua se eleva de 24,96 a 30,25 °C. El calor de combustión del ácido benzoico es $-26,42$ kJ/g. En otro experimento se quema en la misma bomba calorimétrica una muestra de carbón en polvo de 0,895 g. La temperatura de 1162 g de agua se eleva de 24,98 a 29,81 °C. ¿Cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1000 kg) de este carbón deben quemarse para liberar un calor de $2,15 \times 10^9$ kJ?

93. Una tabla da dos valores distintos del calor de combustión del hidrógeno: 33,88 kcal/g H_2 si se forma $H_2O(l)$ y 28,67 kcal/g H_2 si se forma $H_2O(g)$ (vapor de agua). Explique por qué son distintos estos dos valores e indique que propiedad representa esta diferencia. Diseñe un procedimiento para verificar sus conclusiones.

94. Determine los valores que faltan de $\Delta H°$ en el siguiente diagrama.



95. Un gas natural tiene una composición de 83,0 por ciento de CH_4, 11,2 por ciento de C_2H_6 y 5,8 por ciento de C_3H_8, en moles. Se quema a presión constante y en exceso de oxígeno una muestra de 385 L este gas, medida a 22,6 °C y 739 mmHg. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se libera en la reacción de combustión?

96. Una reacción neta en un proceso de gasificación de un carbón es

$$2\ C(s) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$

Demuestre que esta ecuación neta puede establecerse combinando adecuadamente las reacciones de la Sección 7.9.

97. ¿Cuál de los siguientes gases tiene mayor valor como combustible, por litro, medido en condiciones estándar? Es decir, ¿Cuál tiene un mayor calor de combustión?
(Sugerencia: los únicos gases combustibles son CH_4, C_3H_8, CO y H_2.)
(a) gas de carbón: 49,7 por ciento de H_2; 29,9 por ciento de CH_4; 8,2 por ciento de N_2; 6,9 por ciento de CO; 3,1 por ciento de C_3H_8; 1,7 por ciento de CO_2 y 0,5 por ciento de O_2 en volumen.
(b) gas obtenido por fermentación de residuos sólidos: 66,0 por ciento de CH_4; 30,0 por ciento de CO_2 y 4,0 por ciento en volumen de N_2.

98. Se llama calorímetro de hielo a un calorímetro que mide calores de reacción exotérmicos estableciendo la cantidad de hielo que se funde. Considere que 0,100 L de gas metano, $CH_4(g)$, a 25,0 °C y 744 mmHg arden completamente a presión constante y en un exceso de aire. El calor liberado se utiliza para fundir 9,53 g de hielo a 0°C. ($\Delta H_{fusión}$ de hielo = 6,01 kJ/mol)
(a) Escriba una ecuación para la combustión completa de CH_4 y demuestre que en este caso la combustión es incompleta.
(b) Suponga que en la combustión incompleta de CH_4 se produce CO(g) y represente la combustión lo mejor que pueda a través de una sola ecuación con valores enteros pequeños de los coeficientes. Otro producto de la combustión es $H_2O(l)$.

99. Considere la reacción

$$C_2H_4(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H° = -1410,9\ kJ$$

Si se obtuviese H_2O en estado gaseoso en vez de líquido, **(a)** ¿el calor de reacción sería mayor (más negativo) o menor (menos negativo) que el que se indica en la ecuación? **(b)** Razone su respuesta. **(c)** Ahora calcule el valor de ΔH en este caso.

100. Parte del butano, $C_4H_{10}(g)$, contenido en una botella de gases de 200,0 L a 26,0 °C se extrae y se quema a presión constante en un exceso de aire. Como resultado, la presión del gas en la botella se reduce de 2,35 atm a 1,10 atm. El calor liberado se utiliza para elevar la temperatura de 132,5 L de agua de 26,0 a 62,2 °C. Suponga que los productos de la combustión son exclusivamente $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ y determine el rendimiento de este calentador de agua (es decir, el porcentaje del calor de combustión absorbido por el agua).

101. En el metabolismo de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, se obtienen $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ como productos. El calor liberado en el proceso se transforma en trabajo útil con un rendimiento del 70 por ciento. Calcule la masa de glucosa metabolizada por una persona de 58,0 kg que sube a una montaña de 1450 m. Suponga que el trabajo realizado al subir es aproximadamente cuatro veces el necesario para simplemente elevar 58,0 kg a 1450 m de altura. ΔH_f° de $C_6H_{12}O_6(s)$ es $-1273{,}3$ kJ/mol.

102. Los hidrocarburos llamados alcanos tienen la fórmula C_nH_{2n+2}. Las entalpías de formación de los alcanos decrecen (se hacen más negativas) al aumentar el número de átomos de C. Comenzando con el butano, $C_4H_{10}(g)$, por cada grupo CH_2 adicional en la fórmula, la entalpía de formación, ΔH_f°, cambia en -21 kJ/mol. Utilice este hecho y los datos de la Tabla 7.2 para estimar el calor de combustión del heptano, $C_7H_{16}(l)$.

103. Una muestra de 1,00 L de un gas natural, medida en condiciones estándar, se quema por completo, liberándose un calor de 43,6 kJ. Si el gas es una mezcla de $CH_4(g)$ y $C_2H_6(g)$, ¿cuál es su composición porcentual *en volumen*?

104. En un manual aparecen muchos valores para la entalpía de formación estándar del H_2SO_4. Por ejemplo, para $H_2SO_4(l)$ puro, $\Delta H_f^\circ = -814{,}0$ kJ/mol, para una disolución con 1 mol de H_2O, por mol de H_2SO_4, $-841{,}8$; con 10 mol H_2O, $-880{,}5$; con 50 mol H_2O; $-886{,}8$; con 100 mol H_2O, $-887{,}7$; con 500 mol H_2O, $-890{,}5$; con 1000 mol H_2O, $-892{,}3$, con 10 000 mol H_2O, $-900{,}8$, y con 100 000 mol H_2O, $-907{,}3$.

(a) Explique por qué estos valores no son coincidentes.

(b) El valor de $\Delta H_f^\circ[H_2SO_4(aq)]$ en una disolución infinitamente diluida es $-909{,}3$ kJ/mol. ¿Qué datos de este capítulo se pueden citar para confirmar este valor? Razone su respuesta.

(c) Si se preparan 500,0 mL de $H_2SO_4(aq)$ 1,00 M a partir de $H_2SO_4(l)$ puro, ¿qué variación de temperatura se observará aproximadamente? [Suponga que $H_2SO_4(l)$ y $H_2O(l)$ están a la misma temperatura inicial y que el calor específico de $H_2SO_4(aq)$ es aproximadamente 4,2 J g^{-1} °C^{-1}.]

105. *Véase* la discusión sobre la gasificación del carbón (Sección 7.9). Demuestre que la reacción de *metanación* puede suministrar parte del calor necesario para la reacción de gasificación (Ecuación 7.24). Este hecho contribuye al éxito de los procesos actuales para producir *gas natural sintético* (SGN).

106. Una muestra de 1,103 g de un compuesto gaseoso formado por carbono, oxígeno e hidrógeno que ocupa un volumen de 582 mL a 765,5 Torr y 25,00 °C se quema en exceso de $O_2(g)$ en una bomba calorimétrica. Los productos de la combustión son 2,108 g $CO_2(g)$, 1,294 g $H_2O(l)$ y calor suficiente para elevar la temperatura del dispositivo calorimétrico de 25,00 a 31,94 °C. La capacidad calorífica del calorímetro es 5,015 kJ/°C. Escriba una ecuación para la reacción de combustión e indique ΔH° para esta reacción a 25,00 °C.

107. La determinación del tiempo necesario para cocinar alimentos en un horno microondas depende de varios factores, siendo uno de ellos el calor específico. Calcule el tiempo aproximado que se necesita para calentar 250 mL de caldo de pollo desde 4 °C (una temperatura habitual en un frigorífico) hasta 50 °C en un horno microondas de 700 W. Suponga que la densidad del caldo de pollo es aproximadamente 1 g/mL y su calor específico es aproximadamente 4,2 J g^{-1} °C^{-1}.

108. A continuación se muestra un esquema de un gas ideal a 25,0 °C que está confinado en un cilindro de 12,00 cm de diámetro por un pistón sobre el que se encuentra un cilindro de acero de 10,00 cm de diámetro. La densidad del acero es 7,75 g/cm^3, la presión atmosférica es 745 Torr y el resto de los datos se dan en el esquema. ¿Qué trabajo se realiza cuando repentinamente se elimina el cilindro de acero?



109. Al calentar suavemente un mol de carbonato de sodio decahidratado (sosa de lavar) se absorben 155,3 kJ de calor y se forma vapor de agua y carbonato de sodio heptahidratado. Si se calienta más fuertemente, el carbonato heptahidratado absorbe 320,1 kJ de calor perdiéndose más vapor de agua para dar el carbonato monohidratado. Si se continúa calentando se absorben 57,3 kJ y se obtiene la sal anhidra (ceniza de sosa). Calcule ΔH para la conversión de un mol sosa de lavar en ceniza de sosa. Estime ΔU de este proceso. ¿Por qué el valor de ΔU es sólo una estimación?

Problemas de seminario

110. James Joule publicó su trabajo definitivo sobre el primer principio de la termodinámica en 1850. En él establecía que "para obtener la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua 1 °F se requiere utilizar la fuerza mecánica representada por la caída de 772 libras desde una altura de un pie". Confirme la validez de esta afirmación relacionándola con la información dada en este libro.

111. Basándose en medidas de calores específicos, Pierre Dulong y Alexis Petit propusieron en 1818 que el calor específico de un elemento es inversamente proporcional a su peso atómico (masa atómica). Así, midiendo el calor específico de un nuevo elemento, podría establecerse fácilmente su peso atómico.

(a) Utilice datos de la Tabla 7.1 y de la contracubierta delantera para dibujar una *línea recta* que relacione la masa atómica y el calor específico. Escriba la ecuación de esta línea recta.

(b) Utilice el valor experimental del calor específico $0{,}23\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$, y la ecuación obtenida en el apartado (a) para obtener un valor aproximado de la masa atómica del cadmio, elemento descubierto en 1817.

(c) Para elevar 15 °C la temperatura de 75,0 g de cierto metal se necesitó un calor de 450 J. ¿De qué metal se trata?

112. Podemos utilizar el calor liberado en una reacción de neutralización para establecer la estequiometría de la reacción. Los datos de la siguiente tabla son para la reacción de NaOH 1,00 M con ácido cítrico, $C_6H_8O_7$, 1 M, en un volumen total de disolución de 60,0 mL.

mL de NaOH 1,00 M utilizados	mL de ácido cítrico 1,00 M utilizados	ΔT, °C
20,0	40,0	4,7
30,0	30,0	6,3
40,0	20,0	8,2
50,0	10,0	6,7
55,0	5,0	2,7

(a) Represente ΔT frente a mL de NaOH 1,00 M e identifique las proporciones estequiométricas exactas de NaOH y ácido cítrico en el punto de equivalencia de la reacción de neutralización.

(b) ¿Por qué la variación de temperatura en la neutralización es máxima cuando los reactivos están en sus proporciones estequiométricas exactas? Es decir, ¿por qué no se puede alcanzar esta variación de temperatura máxima cuando se utiliza un exceso de uno de los reactivos para asegurarse de que la reacción ha sido completa?

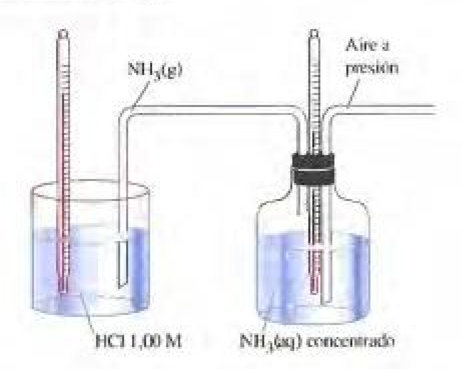
(c) Escriba una fórmula para el ácido cítrico que refleje con más precisión sus propiedades de ácido. A continuación escriba una ecuación iónica neta ajustada para la reacción de neutralización.

113. En un experimento de demostración de la ley de Hess para estudiantes, se llevó a cabo de dos maneras distintas la reacción

$$NH_3\ (concd\ aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

Primero se añadieron en un calorímetro 8,00 mL de NH_3(aq) concentrado a 100,0 mL de HCl 1,00 M. [El NH_3(aq) estaba ligeramente en exceso.] Los reactivos estaban inicialmente a 23,8 °C y la temperatura final después de la neutralización fue 35,8 °C.

En otro experimento, que se muestra parcialmente en el dibujo, se burbujeó aire a través de 100,0 mL de NH_3(aq) concentrado, desplazando el NH_3(g). El NH_3(g) se neutralizó en 100,0 mL de HCl 1,00 M. La temperatura de NH_3(aq) concentrado descendió de 19,3 a 13,2 °C. Al mismo tiempo, la temperatura de HCl 1,00 M se elevó de 23,8 a 42,9 °C, al neutralizarse con NH_3(*g*).



Suponga que todas las disoluciones tienen densidades 1,00 g/mL y calores específicos de $4{,}18\ J\ g^{-1}\ °C^{-1}$.

(a) Escriba las dos ecuaciones y los valores de ΔH para los procesos del segundo experimento. Demuestre que la suma de las dos ecuaciones es la misma ecuación que la de la reacción del primer experimento.

(b) Demuestre que, dentro de los límites del error experimental, ΔH para la reacción neta tiene el mismo valor en los dos experimentos, confirmándose por consiguiente la ley de Hess.

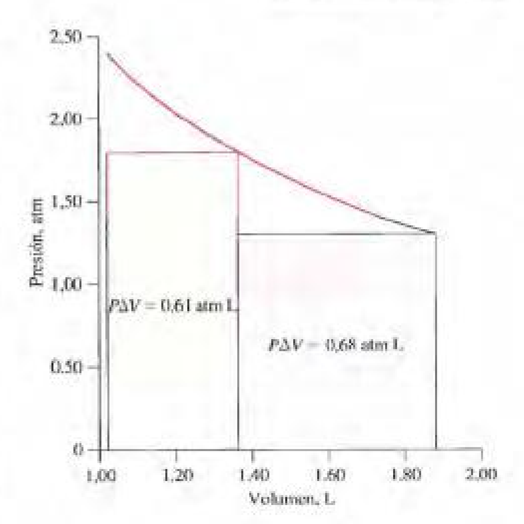
114. Cuando se calienta un gas ideal, la variación de energía interna se debe solamente al aumento de la energía cinética traslacional media de las moléculas del gas. Por tanto, existe una relación sencilla entre ΔU del gas y la variación de temperatura producida. Obtenga esta relación con la ayuda de los conceptos de la teoría cinético-molecular de los gases del Capítulo 6. A continuación, obtenga valores numéricos en $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ para las siguientes capacidades caloríficas molares.

(a) La capacidad calorífica de un mol de gas en condiciones de volumen constante, C_V.

(b) La capacidad calorífica de un mol de gas en condiciones de presión constante, C_P.

115. *Véase* el Ejemplo 7.5 sobre el trabajo realizado en la expansión de 0,100 mol de He a 298 K en una sola etapa desde 2,40 a 13,30 atm. Considere también la expansión en dos etapas (2,40 atm $\longrightarrow$ 1,80 atm $\longrightarrow$ 1,30 atm) descrita al final de la Sección 7.5.

(a) Determine el trabajo total que se realizaría si el He se expandiese en una serie de etapas a intervalos de 0,10 atm desde 2,40 hasta 1,30 atm.
(b) Represente el trabajo total realizado sobre el gráfico que se muestra a continuación, en el que están representados los trabajos correspondientes a las expansiones primera y segunda del proceso en dos etapas.
(c) Demuestre que la máxima cantidad de trabajo se obtendría al llevar a cabo la expansión en un número infinito de etapas. Para ello, exprese cada trabajo infinitesimal por la expresión $dw = -PdV$ y utilice el cálculo integral (integración) para sumar estos trabajos.
(d) Imagine el proceso inverso, es decir, la compresión del He de 1,30 atm a 2,40 atm.
¿Cuáles son las cantidades de trabajo máxima y mínima necesarias para esta compresión? Razone su respuesta.
(e) En la compresión isoterma descrita en el apartado (d), ¿cuál es la variación de energía interna suponiendo comportamiento de gas ideal? ¿Cuál es el valor de q?
(f) Utilice la fórmula del trabajo obtenida en el apartado (c) para escribir una expresión de q/T. ¿Es una función de estado esta nueva función? Razone su respuesta.





Ejercicios multimedia

116. Utilizando la actividad **Tipos de energía** (*e-Capítulo 7.1*) describa las diferencias en el movimiento de las partículas que poseen casi exclusivamente una gran energía cinética o sólo térmica o sólo potencial.

117. A partir de la simulación **Bomba calorimétrica** (*e-Capítulo 7.3*) estime qué compuesto, el ácido benzoico o la sacarosa, tiene mayor calor de combustión.
(*Sugerencia:* considere la reacción de masas iguales de material.)

118. Considere el gas contenido en el cilindro mostrado en la animación **Trabajo de expansión de un gas** (*e-Capítulo 7.4*). Calcule la cantidad de trabajo realizado por el sistema en la expansión del gas si el cilindro tiene un radio de 10 cm y el pistón se desplaza en sentido ascendente 20 cm contra una presión externa de 1,2 atm.

119. Utilizando los gráficos que aparecen en la animación **Estados de la materia** (*e-Capítulo 7.6*), **(a)** estime qué compuesto, el etanol o el etano, tiene mayor capacidad calorífica. **(b)** ¿Cuál tiene mayor entalpía de vaporización? **(c)** ¿Qué parte de los gráficos se utiliza para obtener esta información?

120. Para la reacción descrita en la película **Formación del bromuro de aluminio** (*e-Capítulo 7.8*), **(a)** calcule la cantidad de calor liberada en la reacción completa de 27,2 g de Al en presencia de un exceso de bromo sabiendo que el calor de formación de $AlBr_3(s)$ es -527 kJ/mol. **(b)** ¿Qué aspectos de esta reacción hacen difícil cuantificar el rendimiento de ambos productos de la reacción: calor y bromuro de aluminio?

8 Gases atmosféricos e hidrógeno

Contenido



Los relámpagos son una fuente importante de nitratos, ya que las descargas eléctricas proporcionan la energía necesaria para las reacciones químicas implicadas. El nitrógeno molecular se convierte en óxidos de nitrógeno que al reaccionar con el agua se convierten en ácido nítrico. El ácido nítrico termina como nitrato en los suelos. Se estima que se producen aproximadamente 30 millones de toneladas de HNO_3 anualmente de esta manera.

En los primeros siete capítulos se han presentado una serie de ideas o principios fundamentales, las "tuercas" y los "pernos" de la química. Si bien muchas de estas ideas son interesantes por sí mismas, la principal razón para estudiar los principios fundamentales es proporcionar una base para conocer las sustancias químicas. La aplicación de los principios que describen y explican el comportamiento químico se denomina *química descriptiva*.

El objetivo en este capítulo es transmitir lo esencial de la química descriptiva estudiando las propiedades y aplicaciones de un pequeño número de elementos y compuestos, el hidrógeno y alguno de los elementos y compuestos relacionados con la atmósfera. Entre los temas considerados se encuentran algunas cuestiones medioambientales importantes, tales como la formación de nubes de contaminación, la destrucción del ozono y el calentamiento de la Tierra. Los principios que se aplican son principalmente aquellos relacionados con la estequiometria, los gases y la termoquímica.

8.1 La atmósfera

Cuando los astronautas miran la Tierra desde el espacio, la ven rodeada por una fina capa azul, la atmósfera. Corrientemente utilizamos la palabra *aire* para describir las sustancias que constituyen la atmósfera. El aire es una mezcla de los gases nitrógeno y oxígeno, con pequeñas cantidades de argón, dióxido de carbono y otras sustancias dadas en la Tabla 8.1. Esta "capa" de aire que rodea la Tierra nos protege de la radiación perjudicial y es la fuente más importante de una serie de sustancias químicas necesarias para la vida.

TABLA 8.1 Composición del aire seco (cerca del nivel del mar)

Componente	Porcentaje en volumen[a]
Nitrogeno (N_2)	78,084
Oxígeno (O_2)	20,946
Argón (Ar)	0,934
Dióxido de carbono (CO_2)	0,037
Neón (Ne)	0,001818
Helio (He)	0,000524
Metano (CH_4)	0,0002
Kriptón (Kr)	0,000114
Hidrógeno (H_2)	0,00005
Monóxido de dinitrógeno (N_2O)	0,00005
Xenón (Xe)	0,000009
Ozono (O_3)	trazas
Dióxido de azufre (SO_2)	trazas
Dióxido de nitrógeno (NO_2)	trazas
Amoníaco (NH_3)	trazas
Monóxido de carbono (CO)	trazas
Iodo (I_2)	trazas

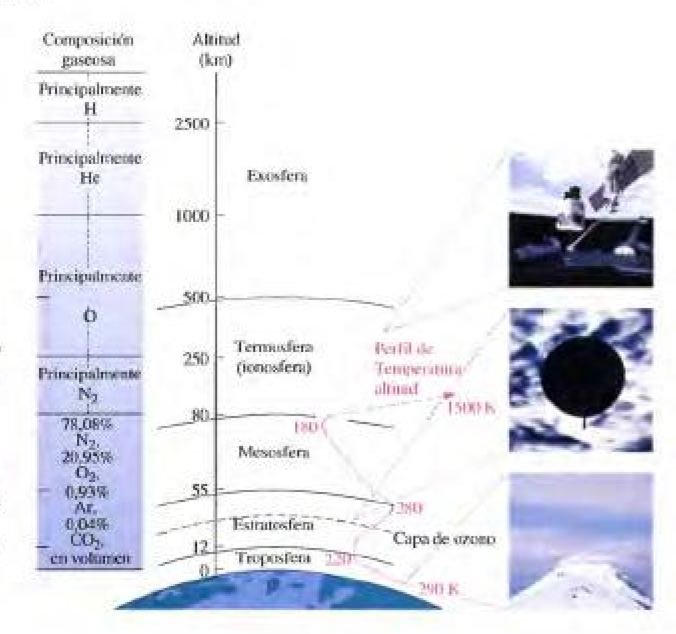
[a] Recuerde el concepto de porcentaje en volumen de una mezcla gaseosa introducido en la Sección 6.6.

Estructura de la atmósfera

Alrededor del 90 por ciento de la masa de la atmósfera se encuentra en los primeros 12 km a partir de la superficie de la Tierra. Esta capa de aire se llama **troposfera**. Es la región en la que tienen lugar los fenómenos meteorológicos. Las temperaturas de la troposfera disminuyen de forma continua al aumentar la altitud hasta un mínimo de alrededor de 220 K (*véase* la Figura 8.1).

La región situada a una distancia de aproximadamente 12 a 55 km por encima de la superficie terrestre, la **estratosfera**, es menos conocida para nosotros, si bien los aviones supersónicos vuelan en sus niveles más bajos. El perfil temperatura-altitud de la estratosfera es muy diferente al de la troposfera. A altitudes de aproximadamente 12 a 25 km, la temperatura se mantiene bastante constante alrededor de 220 K, y después aumenta hasta alrededor de 280 K a 50 km. En parte, esto es debido a reacciones exotérmicas que tienen lugar entre los átomos de la tenue atmósfera y la radiación ultravioleta procedente del sol. Estas reacciones producen la *capa de ozono* y serán discutidas posteriormente con más detalle.

Más allá de la estratosfera la atmósfera es muy tenue, con densidades que disminuyen rápidamente hasta el orden de magnitud de microgramos y nanogramos por litro. En la región de 55 a 80 km, la *mesosfera*, la temperatura disminuye de forma continua hasta aproximadamente 180 K. Más allá, en una región conocida como *termosfera* o *ionosfera*, la temperatura aumenta hasta alrededor de 1500 K. Aquí, la atmósfera está formada por iones positivos y negativos, electrones libres, átomos neutros y moléculas. La disociación de moléculas en átomos y la ionización de átomos en iones positivos y electro-



▶ FIGURA 8.1
Regiones de la atmósfera: composición y perfil de temperatura-altitud
El recuadro de la izquierda muestra la composición de la atmósfera a diferentes altitudes: el perfil temperatura-altitud en el centro proporciona las temperaturas aproximadas para los primeros 80 km e indica que la temperatura aumenta hasta 1500 K en la termosfera. Las fotografías a la derecha del dibujo son objetos conocidos e indican las regiones de la atmósfera asociadas con ellos. Los valores dados aquí son sólamente aproximados. Por ejemplo, la altura de la troposfera varía desde alrededor de 8 km en los polos hasta 16 km en el ecuador. Además, las temperaturas en la termosfera varían mucho del día a la noche.

nes libres requiere la absorción de energía. La fuente de esta energía es la radiación electromagnética del sol. Un fenómeno natural interesante asociado a la ionosfera es la *aurora boreal*, o luces del norte, visualizada en la Figura 8.2.

Normalmente, un objeto de hierro a 1500 K alcanza la incandescencia con un color rojo brillante, pero un objeto frío de hierro introducido en la termosfera no lo hace. A partir de la teoría cinética de gases (*véase* la Sección 6.7), sabemos que a 1500 K los átomos y las moléculas de gas viajan a grandes velocidades. Y estos átomos y moléculas energéticas transfieren energía en forma de calor cuando colisionan con un objeto frío. Sin embargo, debido a que en la termosfera la concentración de partículas gaseosas es bastante baja, las colisiones moleculares son poco frecuentes y se transfiere poco calor. Un objeto no se "calienta", como sucedería en la parte inferior de la atmósfera. Así, los meteoritos que caen en la Tierra no llegan a ponerse incandescentes con la temperatura alta de la termosfera. Lo hacen sólamente a alturas menores cuando las colisiones con las moléculas de aire provocan que los átomos de la superficie del meteorito se vaporicen, se ionicen, y emitan luz.



▶ FIGURA 8.2
La aurora boreal
La aurora boreal, o luces del norte, se observa a latitudes muy septentrionales y son emisiones de luz producidas por átomos, iones y moléculas en la ionosfera.





▲ **Formación de rocío y hielo** Cuando la temperatura cae por debajo del valor correspondiente a la humedad relativa del 100%, el vapor de agua condensa como *rocío* (arriba), o si la temperatura ambiente está por debajo del punto de congelación del agua, en forma de *hielo* (abajo).

El vapor de agua en la atmósfera

La Tabla 8.1 contiene los componentes del aire seco, pero normalmente el aire no está seco. Contiene vapor de agua, $H_2O(g)$, en cantidades que van desde trazas hasta el 4 por ciento en volumen como máximo. Este vapor de agua juega un papel esencial en el ciclo hidrológico (del agua): el agua del océano se evapora; las masas de aire se mueven desde los océanos hasta la tierra; el vapor de agua de la atmósfera, al enfriarse, forma las nubes y las nubes producen lluvia. El agua al caer a la tierra vuelve a los océanos a través de los sistemas de lagos, ríos y aguas subterráneas.

La cantidad de vapor de agua (n_{H_2O}) en una muestra de aire y la *presión parcial* de vapor de agua (P_{H_2O}) son proporcionales, como puede verse a partir de la ecuación de los gases ideales: $P = nRT/V$. La presión parcial máxima posible de vapor de agua a una temperatura dada es una cantidad que se ha introducido previamente: la *presión de vapor* de agua (*véase* la Sección 6.6). Por ejemplo, a 25 °C la presión de vapor de agua es 23,8 mmHg. Esta es la presión parcial más elevada de vapor de agua que puede mantenerse a 25 °C. Si una muestra de aire a 25 °C tiene una presión de vapor de agua mayor que 23,8 mmHg, se sabe que algo de vapor de agua condensará a agua líquida. Un método frecuente de describir el contenido de vapor de agua del aire es mediante su humedad relativa. La **humedad relativa** es la relación entre la presión parcial de vapor de agua y la presión de vapor del agua a la misma temperatura, expresada en porcentaje. Así, si la presión parcial de vapor de agua en el aire a 25 °C es 12,2 mmHg, la humedad relativa del aire es del 51,3 por ciento.

$$\text{Humedad relativa} = \frac{\text{presión parcial de vapor del agua}}{\text{presión de vapor del agua}} \times 100\%$$

$$= \frac{12{,}2\ \text{mmHg}}{23{,}8\ \text{mmHg}} = 51{,}3\ \%$$

Como la presión de vapor de agua aumenta con la temperatura, el aire que tiene $P_{H_2O} = 12{,}2$ mmHg debe tener una humedad relativa de sólamente 38,4 por ciento a 30 °C, siendo la presión de vapor de agua 31,8 mmHg. A la inversa, a 10 °C, temperatura a la que la presión de vapor de agua es sólamente 9,2 mmHg, algo del vapor de agua en la muestra de aire condensará como líquido. Esta fluctuación de la humedad relativa con la temperatura permite explicar la formación del rocío que se observa algunas veces en las primeras horas de la mañana.

La atmósfera como fuente de productos químicos

Normalmente no pensamos en el agua como un producto químico comercial, pero lo es, además de ser esencial para la vida. Y, como se indicó anteriormente, el agua dulce en la Tierra procede principalmente del agua de mar a través de la atmósfera. El nitrógeno y el oxígeno son dos de los productos químicos manufacturados más ampliamente utilizados. Estos dos gases, así como el argón y otros gases nobles, se obtienen por destilación fraccionada del aire líquido. Este proceso implica sólamente transformaciones físicas y se describe en la Figura 8.3.

EJEMPLO 8.1

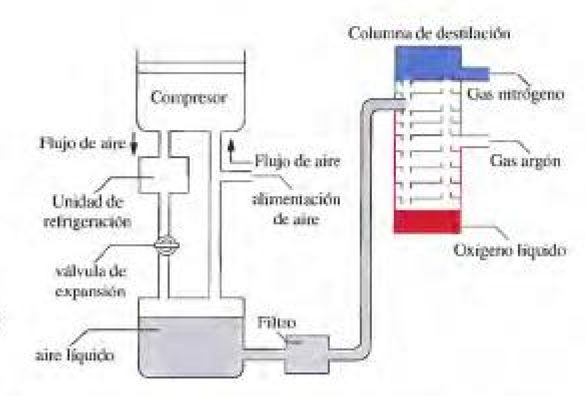
Utilización de la atmósfera como fuente de productos químicos. ¿Qué volumen de aire debe tratarse para obtener 5,00 L de $N_2(g)$?

Solución

En la Tabla 8.1 se indica que el aire contiene 78,084 % de N_2 en volumen. Para encontrar el volumen de aire necesario debe utilizarse este valor como un factor de conversión.

$$\text{Volumen de aire} = 5{,}00\ \text{L}\ N_2 \times \frac{100{,}000\ \text{L aire}}{78{,}084\ \text{L}\ N_2} = 6{,}40\ \text{L}$$

▶ **FIGURA 8.3**
La destilación fraccionada del aire líquido: una representación simplificada
El aire limpio se introduce en un compresor y se enfría mediante refrigeración: el aire frío se expande a través de una válvula de expansión y se enfría aún más, lo suficiente para conseguir que licúe. El aire líquido se filtra para eliminar el CO_2 sólido e hidrocarburos y a continuación se destila. El aire líquido entra en la cabeza de la columna en donde el nitrógeno, el componente más volátil (punto de ebullición más bajo), pasa a gas. En la parte central de la columna se elimina argón gaseoso. El oxígeno líquido, el componente menos volátil, se recoge en el fondo. Los puntos de ebullición normal del nitrógeno, argón y oxígeno son 77,4; 87,5; y 90,2 K, respectivamente.



Ejemplo práctico A: ¿Qué volumen de aire debe tratarse para obtener 5,00 L de Ar(g)?

Ejemplo práctico B: ¿Qué volumen de aire, medido a 1 atm y 298 K, debe tratarse para obtener 5,00 g de CO_2(s)?

8.2 Nitrógeno

El nitrógeno se encuentra principalmente en la atmósfera. Su abundancia en la corteza sólida de la Tierra es sólamente de 0,002 por ciento en masa. Los únicos minerales importantes que contienen nitrógeno son KNO_3 (nitro, o salitre) y $NaNO_3$ (nitrato de sodio, o nitrato de Chile), localizados en unas pocas regiones desérticas. Otras fuentes naturales de compuestos que contienen nitrógeno son las proteínas de plantas y animales y restos fosilizados de antiguas plantas vivas, como el carbón.

Hasta hace aproximadamente 100 años las fuentes de nitrógeno puro y sus compuestos eran bastante limitadas. Esto cambió totalmente con el descubrimiento de un proceso para la licuación del aire en 1895 (*véase* la Figura 8.3) y de un proceso para convertir nitrógeno en amoníaco en 1908. A partir del amoníaco pueden producirse un gran número de compuestos de nitrógeno. El gas nitrógeno tiene muchas aplicaciones importantes por sí mismo, además de ser un precursor de compuestos de nitrógeno manufacturados. Algunas de estas aplicaciones se muestran en la Tabla 8.2.

La sustancia a partir de la que se obtienen en último término todos los compuestos de nitrógeno, N_2(g), es inusualmente estable. Una explicación de la reactividad limitada de la molécula de N_2 se basa en su estructura electrónica, un tema que se tratará en el Capítulo 11. Allí se verá que el enlace entre los dos átomos de N en el N_2 es un enlace cova-



▲ Los virus para uso en investigación médica se congelan en nitrógeno líquido.

Tabla 8.2 Producción y aplicaciones del gas nitrógeno

Producción
1999: $34{,}91 \times 10^6$ toneladas
Segunda posición en la clasificación de los productos químicos más fabricados, en masa, en los EE UU

Aplicaciones
Proporciona una atmósfera de recubrimiento, inerte, para la obtención de productos químicos y componentes electrónicos.
Gas a presión para mejorar la extracción de petróleo
Tratamiento de metales
Refrigerante (p.e., en la congelación rápida de alimentos)

lente *triple*, un enlace inusualmente fuerte que es difícil de romper. En términos termoquímicos se dice que la variación de entalpía asociada con la ruptura de los enlaces de un mol de moléculas de N_2 es muy elevada, la reacción de disociación es muy endotérmica.

$$N{\equiv}N(g) \longrightarrow 2\,N(g) \qquad \Delta H^\circ = +945{,}4\ kJ$$

Además, las entalpías de formación de muchos compuestos de nitrógeno son positivas, lo que significa que sus reacciones de formación son endotérmicas. Para el NO(g),

$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H^\circ = 90{,}25\ kJ$$

Como se indicó en el Capítulo 7 (*véase* la Sección 7.8), lo que se espera, en general, es que las reacciones muy endotérmicas, tales como la formación de NO(g) a partir de sus elementos, no transcurran de manera apreciable a temperaturas normales. Imagine la situación si $\Delta H_f^\circ[NO(g)] = -90{,}25$ kJ/mol en lugar de $+90{,}25$ kJ/mol. La reacción de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar NO(g) probablemente tendría lugar mucho más fácilmente. Con una atmósfera mermada en $O_2(g)$ y rica en el nocivo NO(g), la vida tal como la conocemos en la Tierra no sería posible.

En el resto de esta sección se consideran algunos compuestos importantes de nitrógeno y sus aplicaciones.

El amoníaco y compuestos relacionados

El amoníaco, NH_3, es uno de los productos químicos más útiles que conocemos. Todos los años aparece clasificado aproximadamente en el sexto lugar, en masa, entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos. La importancia del amoníaco se debe a la facilidad con la que puede ser convertido en una gran variedad de otros productos químicos que contienen nitrógeno.



▲ **Fritz Haber (1868-1934)** El perfeccionamiento de la reacción de síntesis del amoníaco, llevado a cabo por Haber, que hizo posible la fabricación de explosivos baratos, fue de una importancia crítica para Alemania en la Primera Guerra Mundial. Después de la guerra, Haber aplicó de nuevo su conocimiento químico en beneficio de su país intentando, sin éxito, extraer oro del agua del mar para utilizarlo en el pago de las indemnizaciones de guerra. A pesar de sus servicios en el pasado, este científico judío fue expulsado de su puesto académico por el régimen nazi en 1933.

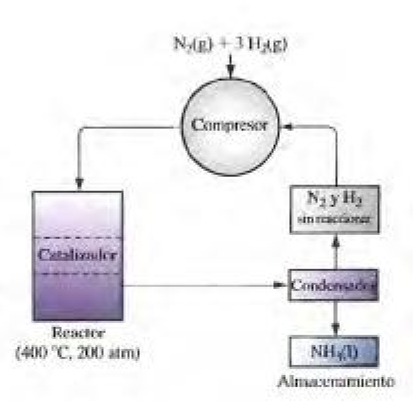
Hasta el siglo XX no se determinaron las condiciones de trabajo para la reacción de síntesis del amoníaco; Fritz Haber (1908), lo hizo y comprobó estas condiciones en el laboratorio. Convertir el método de Haber en un proceso de fabricación fue uno de los problemas de ingeniería más difíciles de su tiempo. Este trabajo fue realizado por Carl Bosch en la Badische Anilin- & Soda-Fabrik (BASF) de Alemania. En 1913 se puso en funcionamiento una planta para producir 30000 kg de NH_3 al día. Una planta de amoníaco moderna tiene alrededor de 50 veces esta capacidad de producción.

La dificultad esencial en la reacción de síntesis del amoníaco es que en la mayoría de las condiciones, la reacción no es completa. En cuanto se produce algo de NH_3, tiende a descomponerse de nuevo en N_2 y H_2. Es una reacción *reversible* y alcanza la situación de equilibrio que se describirá de forma más amplia en el Capítulo 16. Representamos la naturaleza reversible de la reacción utilizando una doble flecha en la ecuación correspondiente a la reacción.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \tag{8.1}$$

Un rendimiento elevado de amoníaco requiere (a) una temperatura elevada (400 °C), (b) un catalizador para acelerar la reacción, y (c) una presión elevada (alrededor de 200 atm). La clave para conseguir el rendimiento del 100 por cien es la retirada continua de NH_3, y el reciclado de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ sin reaccionar. El NH_3 se retira por licuación. La Figura 8.4 muestra un esquema del proceso Haber-Bosch. Un aspecto crítico de este proceso es disponer de una fuente de $H_2(g)$. Esto se logra principalmente a partir del gas natural (*véase* la Sección 8.6).

El amoníaco es el material de partida para obtener otros muchos compuestos de nitrógeno, pero tiene algunas aplicaciones directas por sí mismo. Su aplicación más importante es como fertilizante. La concentración más alta en la que el fertilizante de nitrógeno puede aplicarse en los campos es como líquido puro de NH_3, conocido como "amoníaco anhidro". El NH_3(aq) se aplica también en una variedad de productos de limpieza doméstica, tales como limpiacristales comerciales. En estos productos el amoníaco actúa como una base barata para producir OH^-(aq). El OH^-(aq) reacciona con las



▶ FIGURA 8.4
La reacción de síntesis del amoníaco: el proceso Haber-Bosch
La mezcla gaseosa de N_2-H_2 se introduce en un reactor a temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador. La mezcla gaseosa de $N_2-H_2-NH_3$ abandona el reactor y se enfría al pasar a través de un condensador. El NH_3 licuado se separa, y la mezcla restante de N_2-H_2 se comprime y regresa al reactor. Prácticamente se logra un rendimiento del 100 %.



▲ El amoníaco anhidro líquido se aplica directamente a los suelos.

moléculas de grasa y aceite para convertirlas en compuestos que son más solubles en agua. Además, la disolución acuosa de amoníaco se seca rápidamente, dejando pocas marcas sobre el cristal.

Como el amoníaco es una base, un método sencillo para producir ciertos compuestos de nitrógeno es neutralizar el amoníaco con un ácido adecuado. La reacción ácido-base para formar sulfato de amonio, un importante fertilizante sólido, es

$$2\,NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) \qquad (8.2)$$

El cloruro de amonio, obtenido por reacción de $NH_3(aq)$ y $HCl(aq)$, se utiliza en la fabricación de pilas secas, en limpieza de metales y como un agente para facilitar el flujo de la soldadura cuando se sueldan metales. El nitrato de amonio, obtenido por reacción de $NH_3(aq)$ y $HNO_3(aq)$, se utiliza como fertilizante y como explosivo. El poder explosivo del nitrato de amonio no fue suficientemente apreciado hasta que un cargamento de este material explotó en la ciudad de Texas en 1947, matando a muchas personas. Más recientemente, se utilizaron mezclas de nitrato de amonio y gasolina como explosivos en los ataques terroristas del World Trade Center en la ciudad de Nueva York en 1993 y del edificio federal de la ciudad de Oklahoma en 1995. La reacción de $NH_3(aq)$ y $H_3PO_4(aq)$ produce fosfatos de amonio [tales como $NH_4H_2PO_4$ y $(NH_4)_2HPO_4$]. Estos compuestos son buenos fertilizantes debido a que proporcionan dos nutrientes vitales para las plantas, N y P; también se utilizan como ignífugos.

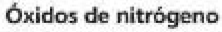
La urea, que contiene 46 por ciento de nitrógeno en masa, se fabrica frecuentemente en las plantas de síntesis de amoníaco mediante una reacción sencilla

$$2\,NH_3 + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{urea}}{CO(NH_2)_2} + H_2O \qquad (8.3)$$

La urea es un excelente fertilizante, bien como sólido puro o como sólido mezclado con sales de amonio, o en disolución acuosa muy concentrada mezclada con NH_4NO_3 o NH_3 (o con ambos). La urea se utiliza también como un suplemento del pienso para el ganado y en la producción de polímeros y pesticidas. Las cifras de producción en los Estados Unidos, en 1999, del sulfato de amonio, nitrato de amonio y urea fueron, aproximadamente, $2{,}9 \times 10^6$; $8{,}2 \times 10^6$ y $9{,}3 \times 10^6$ ton, respectivamente.



▲ Urea.



Óxidos de nitrógeno

El nitrógeno forma una serie de óxidos en los que el estado de oxidación del N puede tomar valores entre +1 y +5. La Tabla 8.3 muestra sus fórmulas y nombres de acuerdo con el esquema introducido en el Capítulo 3. Los óxidos de nitrógeno no son tan habituales como otros compuestos de nitrógeno, pero los encontraremos en numerosas ocasiones. El N_2O tiene propiedades anestésicas y encuentra alguna aplicación en odontología (gas hi-

Tabla 8.3 Nomenclatura de algunos óxidos de nitrógeno

E.O. del N	Fórmula	Nombre
+1	N_2O	Monóxido de dinitrógeno
+2	NO	Monóxido de nitrógeno
+3	N_2O_3	Trióxido de dinitrógeno
+4	NO_2	Dióxido de nitrógeno
+4	N_2O_4	Tetróxido de dinitrógeno
+5	N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno

larante). El NO_2 se emplea en la fabricación de ácido nítrico. El N_2O_4 se utiliza mucho como oxidante en combustibles de cohetes. El NO es el óxido de nitrógeno más importante desde un punto de vista biológico. En los seres humanos juega el papel de mantener la presión de la sangre, ayuda en la respuesta inmunológica eliminando organismos extraños y es esencial para la conservación de una memoria duradera. En 1996 los científicos descubrieron que la hemoglobina transporta NO así como O_2. El NO disminuye el espesor de las paredes de los vasos sanguíneos, facilitando el transporte del oxígeno a los tejidos circundantes. Este descubrimiento ha dado lugar al desarrollo de nuevos medicamentos.





▲ La nitroglicerina se utiliza para dilatar las arterias coronarias en el tratamiento de la angina de pecho. Ejerce su efecto en virtud de su conversión metabólica a óxido nítrico.



▲ Reacción de un penique de cobre con ácido nítrico. La reacción es la correspondiente a la Ecuación (8.6). El color verde azulado de la disolución se debe al Cu^{2+}(aq), y el color marrón rojizo se debe al dióxido de nitrógeno, NO_2(g).

El monóxido de dinitrógeno (óxido nitroso), N_2O(g), puede obtenerse en el laboratorio mediante una interesante reacción de desproporción, la descomposición del NH_4NO_3(s).

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{200\text{-}260\ °C} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$$

El átomo de N en el NH_4^+ se encuentra en el estado de oxidación (E.O.) −3; en el NO_3^- el E.O. del N es +5. En el N_2O ambos átomos de N están en el E.O. +1. El cambio del E.O. en un átomo de N se compensa exactamente con el cambio del E.O. en el otro, lo que permite ajustar muy fácilmente la ecuación redox.

El monóxido de nitrógeno (óxido nítrico), NO(g), se obtiene comercialmente mediante la oxidación de NH_3(g) en presencia de un catalizador (proceso de Ostwald). Esta oxidación es el primer paso para convertir el NH_3 en otros compuestos de nitrógeno.

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\ °C]{Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad (8.4)$$

Otra fuente de NO, normalmente no deseada, son los procesos de combustión a altas temperaturas, como los que tienen lugar en los motores de automóviles y en las plantas de energía eléctrica. Al mismo tiempo que el combustible se combina con el oxígeno del aire para

producir una temperatura alta, el $N_2(g)$ y el $O_2(g)$ en el aire caliente se combinan en cierta medida para formar NO(g).

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NO(g) \quad (8.5)$$

Con frecuencia se ve dióxido de nitrógeno marrón, $NO_2(g)$ en las reacciones del ácido nítrico. Un ejemplo es la reacción de Cu(s) con $HNO_3(aq)$ concentrado y caliente.

$$Cu(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,H_2O + 2\,NO_2(g) \quad (8.6)$$

Para los químicos de la atmósfera es de interés especial el papel clave que juega el $NO_2(g)$ en la formación de nubes de contaminación fotoquímica (smog) (*véase* el Apartado sobre smog más adelante).

El ácido nítrico y los nitratos

Un **anhídrido ácido** es un óxido no metálico que reacciona con agua obteniéndose un ácido como único producto. El anhídrido ácido del ácido nítrico es el N_2O_5.

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq)$$



▲ El papel inflamable es utilizado por los magos para producir efectos espectaculares. Puede obtenerse tratando papel con los ácidos nítrico y sulfúrico. Este proceso convierte las fibras de celulosa en nitrocelulosa, que arde limpia y rápidamente.

Sin embargo, en la síntesis comercial del ácido nítrico no se utiliza N_2O_5. Esta síntesis implica las tres reacciones siguientes, la primera de las cuales, el proceso de Ostwald, ya se ha descrito previamente. El NO(g) procedente de la reacción (8.8) se recicla mediante la reacción (8.7).

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,^\circ C]{Pt} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \quad (8.4)$$

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad (8.7)$$

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g) \quad (8.8)$$

El ácido nítrico se utiliza en la preparación de diversos colorantes, drogas, fertilizantes (nitrato de amonio) y explosivos, tales como nitroglicerina, nitrocelulosa y trinitrotolueno (TNT). El ácido nítrico se utiliza también en metalurgia y para procesar combustibles nucleares consumidos. El ácido nítrico ocupa alrededor del duodécimo lugar, en producción en masa, entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos.

El ácido nítrico es también un buen agente oxidante. Por ejemplo, el cobre reacciona con $HNO_3(aq)$ diluido produciendo principalmente NO o con $HNO_3(aq)$ concentrado, dando NO_2 (*véase* la reacción 8.6). Con un metal más activo, como el Zn, el producto de la reducción tiene N en uno de sus estados de oxidación más bajos, como en el NH_4^+ en algunos casos. Los nitratos pueden obtenerse por neutralización de ácido nítrico con las bases adecuadas.

El párrafo anterior se refiere a diversas reacciones químicas sin proporcionar explícitamente ecuaciones para ellas. Sin embargo, si se leen con atención las descripciones de estas reacciones y se comparan con otras para las que se dan las ecuaciones, podría llegar a obtener sus propias ecuaciones. El Ejemplo 8.2 ilustra cómo hacerlo.

CH_3, O_2N, NO_2, NO_2

▲ Trinitrotolueno (TNT)

EJEMPLO 8.2

Escritura de las ecuaciones químicas. Escriba una ecuación para representar la síntesis de una disolución de nitrato de calcio por reacción de una disolución acuosa de ácido nítrico e hidróxido de calcio sólido.

Solución

Como se vió en el Capítulo 4, cuando una reacción química se describe mediante los nombres de los reactivos y productos, se pueden sustituir los nombres por las fórmulas, completar la expresión de las fórmulas, y después ajustar la ecuación.

$$Ca(OH)_2(s) + 2\,HNO_3(aq) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Ejemplo práctico A: El óxido de plomo(IV) reacciona con ácido nítrico para dar agua, gas oxígeno, y una disolución acuosa de nitrato de plomo(II). Escriba una ecuación química para esta reacción.

Ejemplo práctico B: Escriba una ecuación para representar la reacción del zinc con una disolución de ácido nítrico diluido para formar nitrato de zinc(II) acuoso, nitrato de amonio y agua.

[*Sugerencia:* esta es una reacción de oxidación-reducción semejante a la reacción (8.6). Ajústela por el método de semirreacción de la Sección 5.5.]



Película sobre la producción de smog

El smog. Un problema medioambiental relacionado con los óxidos de nitrógeno

Hace unos 100 años apareció una palabra nueva en la lengua inglesa: **smog, nube de contaminación**. Se refería a una situación, frecuente en Londres, en la que una combinación de *humo* ("*smoke*") y *niebla* ("*fog*") disminuía la visibilidad y producía riesgos para la salud (incluso mortales). Estas situaciones se asocian a menudo con la industria pesada. Este tipo de smog se denomina ahora smog *industrial*.

▶ La calidad del aire en Londres ha mejorado enormemente mediante medidas de control, tales como la eliminación de carbón en los combustibles domésticos, introducidas después de un grave problema de contaminación en 1952.

La forma de contaminación del aire que con más frecuencia se considera como smog es la resultante de la acción de la luz solar sobre los productos de la combustión. Las reacciones químicas causadas por la luz se denominan reacciones *fotoquímicas*, y el smog formado por dichas reacciones es el smog *fotoquímico*. El smog fotoquímico se origina a partir de procesos de combustión a altas temperaturas, como los que tienen lugar en los motores de automóviles. Como la combustión de la gasolina se realiza con aire, en lugar de oxígeno puro, el NO(g) producido por la reacción (8.5) está inevitablemente presente en los escapes de automóviles. Otros productos encontrados en los escapes son hidrocarburos (gasolina sin quemar) e hidrocarburos parcialmente oxidados. Estos son los materiales de partida, los precursores del smog fotoquímico.

Se han sido identificado muchas sustancias en el aire contaminado del smog, incluyendo NO, NO_2, ozono, una forma del elemento oxígeno de fórmula O_3, que se discutirá más adelante en la Sección 8.3, y diversos compuestos orgánicos derivados de los hidrocarburos de la gasolina. El ozono es muy reactivo y es en gran parte responsable de las dificultades respiratorias que experimentan algunas personas durante las situaciones de smog. Otra sustancia perjudicial encontrada en el smog es un compuesto orgánico conocido como nitrato de peroxiacetilo (NPA). El NPA es un potente lacrimógeno, es decir, ocasiona la formación de lágrimas en los ojos. Los componentes del smog fotoquímico producen daños importantes en las cosechas, en las naranjas, por ejemplo, y el deterioro de objetos de goma. Y, por supuesto, el síntoma mejor conocido del smog fotoquímico es el aire marrón brumoso, que tiene como resultado una reducida visibilidad (*véase* la Figura 8.5).



▲ **FIGURA 8.5**
Smog en México ciudad
En ocasiones, las características topográficas, las condiciones climáticas, la congestión del tráfico y la contaminación de industrias pesadas se combinan para crear situaciones graves de smog en México ciudad.

Los químicos que han estudiado la formación de smog fotoquímico desde hace varias décadas han establecido que los precursores citados anteriormente, se convierten en componentes observables del smog mediante la acción de la luz solar. Como las reacciones químicas implicadas son muy complejas y todavía no totalmente conocidas, se dará solamente un esquema simplificado, que muestra cómo se forma el smog fotoquímico.

El precursor en la formación del smog es el NO(g), producido por la reacción (8.5).

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NO(g) \quad (8.5)$$

El NO(g) se convierte después en $NO_2(g)$, que absorbe radiación ultravioleta de la luz solar y se descompone.

$$NO_2 + \text{luz solar} \longrightarrow NO + O \quad (8.9)$$

Este proceso es seguido por una reacción de formación de ozono, O_3.

$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \quad (8.10)$$



▶ La velocidad de la reacción (8.7) se discutirá en el Capítulo 15.

Por lo tanto, una gran acumulación de ozono en el smog fotoquímico precisa de una fuente abundante de NO_2. En el pasado se pensó que esta fuente era la reacción (8.7).

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad (8.7)$$

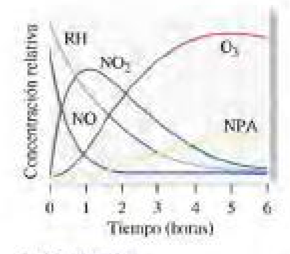
Sin embargo, actualmente está bien establecido que la reacción (8.7) tiene lugar a una velocidad demasiado lenta para proporcionar los niveles requeridos de NO_2 en el smog fotoquímico. El NO se convierte rápidamente en NO_2 cuando reacciona con O_3,

$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2 \qquad (8.11)$$

pero si bien esta reacción da cuenta de la formación del NO_2, conduce a la destrucción del ozono. Así, la formación del smog fotoquímico no puede tener lugar únicamente a través de la secuencia de reacciones: (8.5), (8.11), (8.9) y (8.10). El ozono se consumiría tan rápidamente como se forma y, por lo tanto, no debería acumularse el ozono.

Ahora se sabe que los compuestos orgánicos, especialmente los hidrocarburos sin quemar de escapes automovilísticos, proporcionan una vía para la conversión de NO a NO_2. La siguiente secuencia de reacción implica algunos fragmentos moleculares extremadamente reactivos conocidos como *radicales libres* y representados por fórmulas escritas con un punto en negrita. RH representa una molécula de hidrocarburo, y R· es un fragmento de una molécula de hidrocarburo, un radical libre. Los átomos de oxígeno, fragmentos de la molécula de O_2, se representan también como radicales libres, igual que los grupos hidroxilo son fragmentos de la molécula de H_2O.

$$RH + O\cdot \longrightarrow R\cdot + \cdot OH$$
$$RH + \cdot OH \longrightarrow R\cdot + H_2O$$
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$
$$RO_2\cdot + NO \longrightarrow RO\cdot + NO_2$$



▲ FIGURA 8.6
Perfil de componentes en el smog
Los datos de una cámara de smog muestran cómo cambian con el tiempo las concentraciones de componentes del smog. Por ejemplo, las concentraciones de hidrocarburo (RH) y de monóxido de nitrógeno (NO) disminuyen continuamente, mientras que las de dióxido de nitrógeno (NO_2) aumentan hasta un máximo y después decaen. Las concentraciones de ozono (O_3) y de nitrato de peroxiacetilo (NPA) aumentan más lentamente. Cualquier esquema de reacción propuesto para explicar la formación del smog debe ser consistente con observaciones como éstas. En condiciones reales de smog, los cambios de concentración mostrados aquí se repiten diariamente.

La etapa final en esta secuencia justifica la conversión rápida de NO a NO_2 que parece esencial para la formación del smog.

La siguiente ecuación indica el papel del NO_2 en la formación del componente NPA del smog

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-O\cdot \;+\; NO_2 \longrightarrow \underset{NPA}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-ONO_2}$$

Los detalles de la formación del smog han sido establecidos en parte por medio de la utilización de cámaras de smog. Variando las condiciones experimentales en estas cámaras, los científicos han sido capaces de crear atmósferas contaminadas muy semejantes al smog. Por ejemplo, se ha encontrado que si los hidrocarburos no se incluyen entre los materiales de partida en la cámara de smog, no se forma ozono. El esquema de reacción propuesto aquí es consistente con esa observación. La Figura 8.6 proporciona los resultados de una cámara de smog.

Para controlar el smog, los automóviles están provistos ahora de un *convertidor catalítico*. El CO y los hidrocarburos son oxidados hasta CO_2 y H_2O en presencia de un catalizador de oxidación como los metales platino o paladio. El NO debe ser reducido a N_2, y esto requiere un catalizador de reducción. Un sistema dual de catalizador utiliza ambos tipos de catalizadores. Alternativamente, se utiliza una relación adecuada combustible-aire del motor para producir algo de CO e hidrocarburos sin quemar. Estos compuestos actúan después como agentes reductores para reducir el NO a N_2.

$$2\,CO(g) + 2\,NO(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + N_2(g)$$

A continuación, los gases de la combustión se pasan a través de un catalizador de oxidación que oxida los hidrocarburos sobrantes y el CO a CO_2 y H_2O. Las medidas de control futuras pueden incluir la utilización de combustibles alternativos, tales como metanol o hidrógeno, y el desarrollo de automóviles movidos por energía eléctrica.

8.3 Oxígeno

▶ La mayor parte de los elementos de la corteza terrestre se encuentran combinados con el oxígeno, debido a que están en contacto con una atmósfera muy oxigenada.

Si bien el nitrógeno es el elemento más abundante en la atmósfera, aparece en una cantidad muy limitada en la corteza terrestre. Por el contrario, el oxígeno, un componente también mayoritario de la atmósfera, se encuentra en mucha mayor cantidad en los compuestos de la corteza terrestre. De hecho el oxígeno es el elemento más abundante y constituye el 45,5 por ciento en masa de la parte sólida de la corteza terrestre.

El oxígeno es fundamental para el estudio de la química. Forma compuestos con todos los elementos excepto los elementos del Grupo 18 de números atómicos bajos (He, Ne, Ar). Consideraremos continuamente las propiedades del oxígeno y de sus compuestos a medida que tratemos nuevos principios químicos. Por esta razón, la mayor parte del estudio del oxígeno y sus compuestos se hará en los capítulos posteriores. Sin embargo, debido a sus numerosas aplicaciones y a su papel en la química atmosférica, merece la pena que se examine también aquí.

Obtención y aplicaciones

A pesar de que el oxígeno se presenta y se utiliza principalmente en forma combinada, el gas oxígeno por sí mismo, es un importante producto químico comercial. Algunas de sus aplicaciones más importantes se muestran en la Tabla 8.4. Se obtiene mayoritariamente del aire (*véase* la Figura 8.3). Debido a su fácil disponibilidad comercial, el O_2 no se prepara normalmente en el laboratorio.

Tabla 8.4 Producción y aplicaciones del gas oxígeno

Producción
- 1999: 29,33 × 10^6 toneladas
- Tercera posición en la clasificación de los productos químicos más fabricados, en masa, en los EE UU

Aplicaciones
- Obtención de hierro y acero
- Obtención y fabricación de otros metales (corte y soldadura)
- Obtención de productos químicos y otros procesos de oxidación
- Tratamiento del agua
- Oxidante de combustible de cohetes
- Aplicaciones medicinales
- Refino de petróleo

Sin embargo, en submarinos, naves espaciales y en aparatos respiratorios de emergencia es necesario producir pequeñas cantidades de oxígeno a partir de sólidos. La reacción del *superóxido* de potasio con CO_2 es eficaz para ese propósito; elimina el CO_2 mientras que se forma O_2.

▶ El superóxido de potasio contiene el ion superóxido, O_2^-, que se forma cuando una molécula de O_2 gana un electrón (*véase* la Sección 22.1).

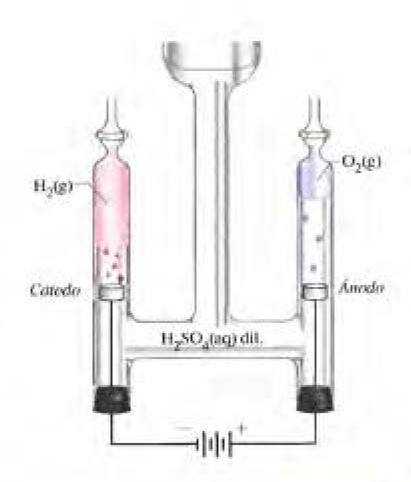
$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$

Los gases oxígeno e hidrógeno pueden obtenerse simultáneamente mediante la electrólisis del agua. La **electrólisis** es la descomposición de una sustancia mediante el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, este método sólamente es rentable para obtener pequeñas cantidades de estos gases, a menos que la energía eléctrica sea anormalmente barata. (Otros muchos materiales, debido a su mayor valor, pueden producirse de forma rentable utilizando la electrólisis.)

$$2\,H_2O(l) \xrightarrow[H_2SO_4(aq)]{\text{electrólisis}} 2\,H_2(g) + O_2(g)$$


Animación de la electrólisis del agua

La relación entre electricidad y reacción química, denominada *electroquímica*, es tan importante que se dedicará más tarde un capítulo completo a examinar este tema. La Figura 8.7 ilustra la electrólisis del agua y proporciona la información básica.



▶ **FIGURA 8.7**
La electrólisis del agua
El paso de la corriente eléctrica a través de un líquido supone la migración de iones. Para hacer que el agua sea un conductor eléctrico, debe añadirse un electrolito como el H_2SO_4. La electrólisis tiene lugar en el H_2SO_4(aq). En esta disolución ácida los iones H^+ son atraídos hacia el electrodo negativo (cátodo). Allí ganan electrones formándose átomos de H, y los átomos de H se unen para formar moléculas de $H_2(g)$. En el cátodo tiene lugar la *reducción*. Los iones SO_4^{2-} son atraídos hacia el electrodo positivo (ánodo), pero no experimentan cambio. En su lugar, se produce una reacción en la que las moléculas de agua se descomponen para reemplazar los iones H^+ perdidos en el cátodo y se desprende $O_2(g)$. En el ánodo tiene lugar la *oxidación*. La reacción neta es:

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

EJEMPLO 8.3

Química Redox: A partir de la descripción dada en el pie de la Figura 8.7, escriba las ecuaciones para las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo y a continuación una ecuación neta para la electrólisis del agua.

Solución

La descripción de la electrólisis indica el tipo de semirreacción que tiene lugar en cada electrodo y los nombres de los reactivos y productos. Esta información y el método general para escribir semiecuaciones ofrecida en la Sección 5.5 nos permite escribir

Reducción (en el cátodo): $2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$
Oxidación (en el ánodo): $2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^-$

Para obtener la ecuación neta, multiplique la semiecuación de reducción por dos, súmela a la semiecuación de oxidación y simplifique.

$$\cancel{4\,H^+(aq)} + 2\,H_2O(l) + \cancel{4\,e^-} \longrightarrow 2\,H_2(g) + \cancel{4\,H^+(aq)} + O_2(g) + \cancel{4\,e^-}$$

Ecuación neta: $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$

Ejemplo práctico A: La electrólisis de NaOH(aq) diluido produce $H_2(g)$ en el cátodo (electrodo de reducción) y $O_2(g)$ en el ánodo (electrodo de oxidación). Escriba semi-ecuaciones posibles para esta electrólisis.
(*Sugerencia:* la ecuación neta es la misma que en el Ejemplo 8.3.)

Ejemplo práctico B: A partir de peróxido de litio, Li_2O_2, se pueden obtener pequeñas cantidades de oxígeno para utilizarlo en naves espaciales. Escriba una ecuación química ajustada para la reacción de peróxido de litio con dióxido de carbono para formar carbonato de litio y oxígeno como productos.

Ozono. Una forma alotrópica del oxígeno

Si bien el nombre oxígeno evoca la fórmula O_2, realmente hay dos moléculas de oxígeno diferentes. El oxígeno común es *dioxígeno*, O_2; el otro es *trioxígeno* (ozono), O_3. El término utilizado para describir la existencia de dos o más formas de un elemento que difieren en sus enlaces y en la estructura molecular es **alotropía**. El O_2 y el O_3 son *formas alotrópicas* del oxígeno.

▶ El enlace en las moléculas O_2 y O_3 se describirá en el Capítulo 11.

Normalmente, la cantidad de $O_3(g)$ en la atmósfera es bastante pequeña en altitudes bajas, alrededor de 0,04 partes por millón (ppm). Sin embargo, como se indicó al final de la Sección 8.2, su nivel aumenta (tal vez en varias veces) en las situaciones de contaminación. Los niveles de ozono que excedan 0,12 ppm se consideran perjudiciales para la salud.

La reacción de obtención de $O_3(g)$ directamente a partir de $O_2(g)$ es muy endotérmica y tiene lugar sólo en contados casos en la parte inferior de la atmósfera.

$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g) \qquad \Delta H° = +285\text{ kJ}$$

Esta reacción tiene lugar en situaciones de mucha energía como son las tormentas eléctricas. Si alguna vez ha percibido un olor punzante en las proximidades de un equipo eléctrico de alto consumo o de fotocopiadoras de oficina, probablemente se debía al O_3. De hecho, el método principal de obtención de ozono en el laboratorio es hacer pasar una descarga eléctrica (electrones de alta energía) a través de $O_2(g)$. Puesto que el ozono es inestable y se descompone para dar $O_2(g)$, debe de obtenerse siempre en el momento en que se va a utilizar.

El ozono es un agente oxidante excelente. Su poder oxidante es superado por muy pocas sustancias (dos de ellas son el F_2 y el OF_2). Su aplicación más importante es como sustituto del cloro en la potabilización del agua. Sus ventajas son que no da sabor al agua y que no forma los productos de cloración, potencialmente carcinogénos, que genera el cloro. Su principal desventaja es que el O_3 es inestable y desaparece rápidamente del agua después de ser tratada. Así, el agua no está tan bien protegida frente a la contaminación bacteriana después del bombeo con ozono como cuando es tratada con cloro.



La capa de ozono y su papel medioambiental

En la estratosfera, a altitudes entre 25 y 35 km, la concentración de O_3, expresada en moléculas por centímetro cúbico, es varias veces mayor que en la superficie terrestre. Cuando se expresa en relación a los otros gases presentes, el contenido de O_3 de esa parte de la estratosfera, que llega a ser 8 ppm, es considerablemente mayor que en la superficie, 0,04 ppm. A este cinturón de la estratosfera se le llama la **capa de ozono**.

El ozono estratosférico juega un papel vital en la protección de la vida en la Tierra. En primer lugar, el ozono absorbe cierta radiación ultravioleta (UV) que en la superficie de la Tierra produce cáncer de piel y daña los ojos de los seres humanos, siendo nociva también para otros organismos biológicos. En segundo lugar, al absorber radiación ultravioleta, las moléculas de O_3 se disocian, desprendiendo calor, y así ayudan a mantener el equilibrio térmico en la atmósfera.

Las reacciones químicas que producen el $O_3(g)$ en la parte superior de la atmósfera son

$$O_2 + \text{radiación UV} \longrightarrow O + O \tag{8.12}$$

$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M \tag{8.13}$$

La ecuación (8.12) describe cómo una molécula de O_2 absorbe radiación ultravioleta y se disocia. Después, el oxígeno atómico y molecular reaccionan para formar ozono (8.13). El "tercer cuerpo", M [por ejemplo, $N_2(g)$], elimina el exceso de energía; de no ser así el O_3 formado tendría demasiada energía y sencillamente se descompondría.

► Las radiaciones UV absorbidas por el O_2 en la reacción (8.12) y por el O_3 en la reacción (8.14) difieren en una magnitud denominada longitud de onda, que se describirá en el capítulo siguiente.

La ecuación (8.14) ilustra la primera de las dos funciones importantes del ozono: absorber la radiación ultravioleta. La segunda función, desprender calor a la atmósfera, se ilustra en la ecuación (8.15).

$$O_3 + \text{radiación UV} \longrightarrow O_2 + O \tag{8.14}$$

$$O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2 \qquad \Delta H = -389{,}8\text{ kJ} \tag{8.15}$$

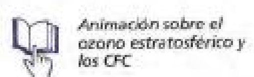
La reacción (8.15) es una reacción de destrucción de ozono que tiene lugar de forma natural. Hay otros procesos naturales de destrucción de ozono cuya reacción neta es la (8.15), tales como

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

Reacción neta: $$O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2$$

Lo más interesante de este par de reacciones es que el NO consumido en la primera reacción se recupera en la segunda. Un poco de NO recorre un largo camino. El NO atmosférico se produce principalmente a partir del N_2O desprendido por bacterias del suelo. Así, los hechos naturales permiten explicar la formación y destrucción continua del ozono estratosférico y el mantenimiento de una concentración de estado estacionario de alrededor de 8 ppm.

▶ El diclorodifluorometano, CCl_2F_2, en otro tiempo muy utilizado en sistemas de refrigeración y de aire acondicionado, es un clorofluorocarbono típico. Su demanda se basó, en parte, en el hecho de que no es tóxico y en que se pensaba que era totalmente inerte.


Animación sobre el ozono estratosférico y los CFC

Se ha descubierto recientemente que ciertos gases producidos por actividades humanas están contribuyendo a la desaparición del ozono y amenazan la integridad de la capa de ozono. Por ejemplo, el NO producido por la combustión en aviones a reacción supersónicos que operan en la estratosfera puede contribuir a la destrucción del ozono. Sin embargo, lo que causa más preocupación son los clorofluorocarbonos (CFC) gaseosos. Estas moléculas tienen una vida media muy larga en la atmósfera y eventualmente ascienden hasta la estratosfera en concentraciones bajas. En la estratosfera pueden absorber radiación ultravioleta y disociarse. Por ejemplo,

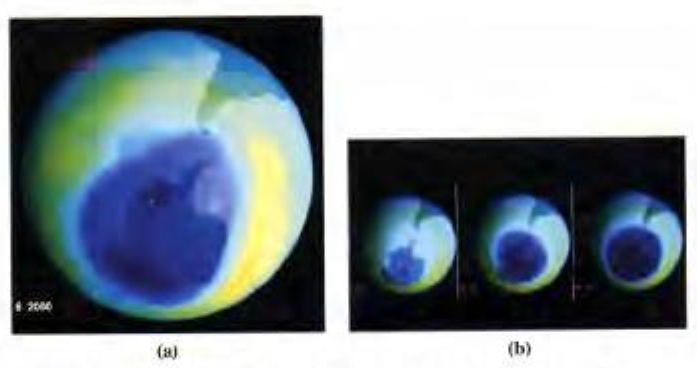
$$CCl_2F_2 + \text{radiación UV} \longrightarrow CClF_2 + Cl$$

los átomos de Cl de esta reacción pueden después producir un ciclo de destrucción de ozono.

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

Reacción neta: $$O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2 \qquad (8.15)$$

Actualmente, la prueba más convincente de que la disminución del ozono estratosférico está ocurriendo realmente, procede de los estudios en la Antártida. En octubre, con la llegada de la primavera, tiene lugar una gran disminución de O_3 durante un período de varias semanas, antes de volver a niveles más normales (*véase* la Figura 8.8). Las reacciones químicas postuladas para dar cuenta de este fenómeno son mucho más complejas



(a) (b)

▲ FIGURA 8.8 **Niveles de ozono sobre la Antártida, registrados en el año 2000**
(a) El color azul claro y oscuro en el centro constituye el agujero de ozono, siendo más baja la concentración de ozono en la región azul oscuro. Las concentraciones mayores de ozono se encuentran en las regiones de color amarillo y verde. **(b)** Aumento del agujero de ozono desde que fue observado por primera vez. El agujero ahora se extiende por regiones pobladas de Chile. En el mes de octubre de 2000, los ciudadanos del sur de Chile tuvieron que permanecer en sus casas debido a las posibles quemaduras por la radiación UV.



▲ Los átomos en estado gaseoso sometidos a una descarga eléctrica emiten luz. La luz emitida por los átomos de neón es de color rojo anaranjado. Las luces de neón de otros colores utilizan otros gases nobles o mezclas de gases.

que las del esquema simplificado expuesto aquí. Además, las condiciones meteorológicas juegan un papel importante. Se están acumulando evidencias de la destrucción de ozono en regiones del Ártico y quizás en todo el mundo. Las medidas de control más significativas tomadas hasta la fecha para solucionar el problema de la destrucción del ozono en la estratosfera son acuerdos internacionales sobre clorofluorocarbonos que han conducido a reducciones significativas en su producción y uso.

8.4 Los gases nobles

En 1785, Henry Cavendish, el descubridor del hidrógeno, hizo pasar descargas eléctricas a través del aire para formar óxidos de nitrógeno, un proceso semejante al que tiene lugar durante las tormentas con descargas eléctricas. Entonces disolvió estos óxidos en agua para formar ácido nítrico. Incluso utilizando un exceso de oxígeno, Cavendish no fue capaz de hacer reaccionar todo el aire. Sugirió que el aire contenía un gas inerte que constituía "no más de 1/120 del total". John Rayleigh y William Ramsay aislaron este gas un siglo después (1894) y lo denominaron argón. El nombre argón procede del griego *argos* "perezoso", en el sentido de inerte. Se encontró que su *incapacidad* para formar compuestos químicos con cualquiera de los otros elementos, su inercia química, era el rasgo más notable del argón. Debido a que el argón no se parecía a ningún otro elemento conocido, Ramsay lo colocó en un grupo separado de la tabla periódica y dedujo que debería haber otros miembros de ese grupo.

A continuación Ramsay inició una búsqueda sistemática de otros gases inertes. En 1895, extrajo helio a partir de un mineral de uranio. Unos pocos años más tarde, destilando cuidadosamente argón líquido, fue capaz de extraer tres gases inertes adicionales: neón, kriptón y xenón. El miembro final del grupo de los gases inertes, un elemento radioactivo llamado radón, fue descubierto en 1900. En 1962 se obtuvieron por primera vez compuestos de Xe, y así se demostró que los gases inertes no eran totalmente inertes después de todo. Desde entonces este grupo de gases se llama grupo de los *gases nobles*. Están situados en el Grupo 18 de la tabla periódica situada en la contraportada delantera.


▲ **William Ramsay (1852-1916)** Este distinguido químico escocés recibió el premio Nobel de química en 1904 por su trabajo sobre los gases nobles.

Estado natural

El aire contiene 0,000524 por ciento de He, 0,001818 por ciento de Ne, y 0,934 por ciento de Ar en volumen. La proporción de Kr es alrededor de 1 ppm en volumen, y la de Xe 0,05 ppm. La atmósfera es la única fuente de todos estos gases excepto del helio. La principal fuente de helio son algunos pozos de gas natural en el oeste de Estados Unidos que producen gas natural teniendo hasta el 8 por ciento de He en volumen. La extracción de helio a partir de gas natural es rentable incluso hasta niveles de aproximadamente 0,3 por ciento. El helio se acumula bajo tierra como consecuencia de la emisión de partículas alfa de los elementos radioactivos en la corteza de la Tierra. Si bien la abundancia del He en la Tierra es muy limitada, es el segundo elemento, precedido sólamente por el hidrógeno en todo el universo.



¿Está preguntándose...?

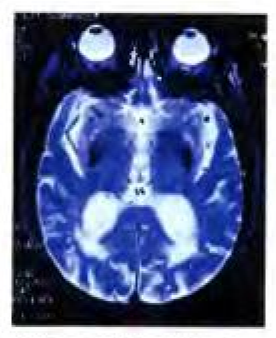
¿Por qué el argón es bastante más abundante en la atmósfera que el resto de los gases nobles?

La mayor parte de los gases nobles se han escapado de la atmósfera desde que se formó la Tierra, pero el Ar es una excepción. La concentración de Ar permanece bastante alta debido a que se está formando constantemente por la descomposición radioactiva del potasio-40, un isótopo radioactivo que es relativamente abundante en la naturaleza. El helio se produce también constantemente a través de emisiones de partículas-α en procesos de desintegración radioactiva. Pero debido a que la masa molar del He es 10 veces menor que la del Ar, se escapa de la atmósfera al espacio exterior a una velocidad mayor.

▶ La utilización de mezclas helio-oxígeno en lugar de aire para respirar en buceo submarino, elimina el nitrógeno y evita la narcosis del nitrógeno, llamada borrachera de la profundidad. El helio también ayuda a evitar un estado llamado *disbarismo* (*véase* la Sección 14.5) debido a que es expulsado por el cuerpo de forma más suave y rápida que el nitrógeno.

Propiedades y aplicaciones

Los gases nobles más ligeros tienen importancia comercial, debido en parte a su inercia química. La eficiencia y la duración de las bombillas eléctricas aumenta cuando se utilizan mezclas de argón-nitrógeno. La descarga eléctrica en tubos de vidrio o plástico llenos de neón produce una luz roja característica, luz de neón. El kriptón y el xenón se utilizan en láseres y en lámparas de flash en fotografía. El helio tiene varias propiedades físicas excepcionales. La más conocida es que existe como líquido a temperaturas próximas a 0 K. El resto de las sustancias congelan a sólido a temperaturas bastante superiores a 0 K. (El punto de fusión del H_2 sólido, por ejemplo, es 14 K). Debido a su inercia, tanto el He como el Ar se utilizan para recubrir materiales que necesitan ser protegidos del nitrógeno y oxígeno del aire, como algunos tipos de soldaduras, en procesos metalúrgicos, y en la obtención de Si y Ge ultrapuros, y de otros materiales semiconductores. El helio mezclado con oxígeno se utiliza como una mezcla respirable para buceo submarino y en algunas aplicaciones médicas. Grandes cantidades de helio líquido se utilizan para mantener temperaturas bajas en criogenia. Los metales pierden esencialmente su resistividad eléctrica a la temperatura del He líquido y se convierten en *superconductores*. Se pueden obtener imanes potentes sumergiendo las espirales de electroimanes en helio líquido. Dichos imanes se utilizan en aceleradores de partículas y en la investigación de la fusión nuclear. Las aplicaciones más comunes de grandes electroimanes enfriados por helio líquido son los instrumentos de resonancia magnética nuclear (RMN) en los laboratorios de investigación y los dispositivos de imágenes por resonancia magnética (IRM) en hospitales. El helio se utiliza también para llenar aeronaves más ligeras que el aire, globos dirigibles.



▲ Una imagen de resonancia magnética de una cabeza.

Los compuestos de xenón son de especial interés para los investigadores químicos debido a que se pueden obtener fácilmente y son útiles en estudios del enlace químico. En el Capítulo 23 se estudiarán algunos compuestos de xenón.

Un problema medioambiental relacionado con el radón

▶ La emisión de rayos α, β y γ se mencionó por primera vez en la Sección 2.2.

Todos los átomos con un número atómico mayor que 83 son radioactivos. Los núcleos de estos átomos son inestables y emiten radiación α, β y γ, pudiendo producirse la ruptura a elementos más estables con números atómicos menores. El radón-222, un gas incoloro e inodoro, se genera mediante la pérdida de partículas-α del radio-226, que a su vez procede de la descomposición radioactiva, a través de varias etapas, del uranio-238.

En diciembre de 1984, un trabajador de una central nuclear en Nueva Jersey registró lecturas altas en un detector de radiación durante una comprobación de seguridad rutinaria. Pero la radiación a la que había sido expuesto no procedía del interior de la central sino de su propia casa. Este incidente puso de manifiesto que algunas personas pueden estar expuestas a altos niveles de radioactividad procedente del radón. Los posibles efectos nocivos de esta exposición, principalmente un mayor riesgo de cáncer de pulmón, están bien fundamentados pero sigue siendo un tema abierto de investigación y debate.

En algunos casos la fuente de radón se encuentra en desechos procedentes de las minas de uranio o de la producción de fosfatos. En la mayor parte de los casos el radón se emite en la descomposición radioactiva de ^{238}U presente en pequeñas cantidades en rocas y suelos. Debido a que el radón es un gas, pasa fácilmente a través del aire al cuerpo y es inspirado y espirado. El producto que se forma cuando un átomo de ^{222}Rn pierde una partícula α es el isótopo de polonio-218, que también emite partículas α. A diferencia del radón, el polonio es un sólido. Los riesgos para la salud que presenta el radón parecen ser causados por el ^{218}Po y otros productos de su desintegración radiactiva, que se unen a partículas de polvo en el aire y después son respirados e introducidos en los pulmones.



▲ Debido a la naturaleza explosiva del hidrógeno, ahora se utiliza helio en los globos.

Afortunadamente, el radón del interior de edificios puede ser detectado más fácilmente por su radioactividad. El método principal para reducir los niveles de radón es aumentando la ventilación y eliminando el radón del subsuelo para evitar que se concentre dentro de un edificio. En el futuro, minimizar el radón de los interiores llegará a ser uno de los objetivos en la construcción de un edificio.

8.5 Óxidos de carbono

Los principales óxidos del carbono son el monóxido de carbono, CO, y el dióxido de carbono, CO_2. Hay alrededor de 370 ppm de CO_2 en el aire (0,037 por ciento en volumen). El CO se encuentra en una concentración mucho menor. Si bien son sólamente constituyentes minoritarios del aire, estos dos óxidos son importantes por muchas razones.

La combustión de los compuestos de carbono

El dióxido de carbono es el único óxido de carbono que se forma cuando el carbono o los compuestos que contienen carbono se queman en *exceso* de aire, que proporciona O_2 abundante. Esta situación se produce cuando se quema una mezcla pobre en combustible en un motor de automóvil. Así, para la combustión del componente de la gasolina octano,

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l) \quad (8.16)$$

Si la combustión tiene lugar con una cantidad *limitada* de aire, se produce también monóxido de carbono. Esta situación prevalece cuando se quema una mezcla rica en combustible en un motor de automóvil. Una posible reacción para la combustión incompleta del octano es



$$C_8H_{18}(l) + 12\,O_2(g) \longrightarrow 7\,CO_2(g) + CO(g) + 9\,H_2O(l) \quad (8.17)$$

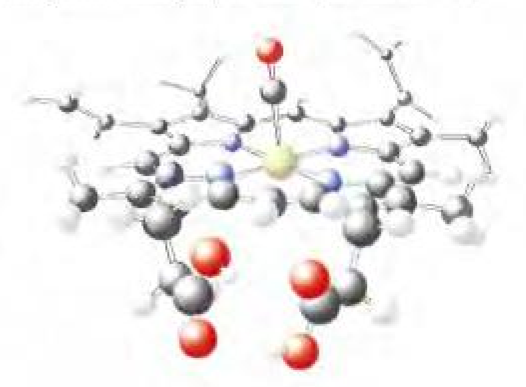
La contaminación del aire por CO procede principalmente de la combustión incompleta de los combustibles fósiles en motores de automóvil. El CO es un veneno por inhalación debido a que las moléculas de CO se unen a los átomos de Fe de la hemoglobina de la sangre y desplazan a las moléculas de O_2 que transportan normalmente la hemoglobina (*véase* la Figura 8.9).

La combustión incompleta de la gasolina no sólo contribuye a la contaminación del aire, sino que representa una pérdida de eficiencia. Una determinada cantidad de gasolina proporciona menos calor si se forma CO(g) como producto de combustión en lugar de CO_2(g).

Obtención y aplicaciones

Si bien el dióxido de carbono puede obtenerse directamente de la atmósfera como subproducto en la licuación del aire (*véase* la Figura 8.3), ésta no es una fuente importante. Algunas de las principales fuentes comerciales de CO_2 se resumen en la Tabla 8.5.

La principal aplicación del dióxido de carbono, alrededor del 50 por ciento, es como refrigerante, en forma de hielo seco para congelar, conservar y transportar alimentos. Las bebidas carbonatadas suponen cerca del 20% del consumo de CO_2. Otras aplicaciones importantes son la recuperación de petróleo en campos petrolíferos y en sistemas de extin-



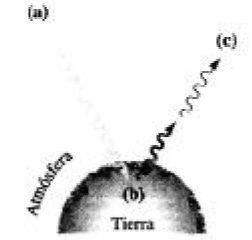
▶ **FIGURA 8.9**
El CO unido a la hemoglobina
El monóxido de carbono se une a los átomos de hierro de la hemoglobina con más fuerza que al oxígeno. Así, cantidades tóxicas de monóxido de carbono pueden ocasionar la muerte por carencia de oxígeno. La parte de la molécula de hemoglobina mostrada aquí se llama grupo *hemo*. Un átomo de hierro (amarillo) se encuentra en el centro del grupo y está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno. En la hemoglobina, una molécula de O_2 se encuentra por encima del plano de los átomos de hierro y nitrógeno, pero aquí se ha sustituido por una molécula de CO (negro y rojo).

Las reacciones anteriores pueden invertirse añadiendo un ácido a un carbonato. El ácido carbónico se disocia en CO_2 y H_2O, siendo esta una forma sencilla de obtención de CO_2 en el laboratorio.

$$Na_2CO_3(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Na^+(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad (8.18)$$

Los carbonatos de los metales del Grupo 1 son solubles en agua y en la naturaleza se encuentran en disoluciones acuosas de sales llamadas salmueras. Los carbonatos del Grupo 2 y de otros metales son insolubles en agua y muchos de ellos se encuentran en la naturaleza como minerales. La calcita ($CaCO_3$) es uno de dichos minerales. La dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) es otro. Los minerales con carbonatos se discuten más adelante en el texto, así como otros aspectos de la química del ácido carbónico y de los carbonatos. Los aspectos importantes de la química del ácido carbónico/carbonato van desde el mantenimiento de la acidez adecuada (pH) de la sangre, hasta la formación de cuevas de piedra caliza y la formación de aguas duras.

▶ Este tipo de reacción describe el daño que produce la lluvia ácida en las estatuas de mármol ($CaCO_3$).



▲ **FIGURA 8.10**
El efecto "invernadero"
(a) La luz solar incide sobre la Tierra. Parte de la radiación que llega es reflejada hacia el espacio por la atmósfera, y parte es absorbida, como la luz ultravioleta por el ozono estratosférico. Sin embargo, gran parte de la radiación alcanza la superficie de la Tierra.
(b) La superficie de la Tierra emite radiación infrarroja.
(c) La radiación infrarroja que abandona la atmósfera de la Tierra es menos intensa que la emitida por la superficie de la Tierra. La radiación infrarroja absorbida por el CO_2 y otros gases del efecto invernadero calientan la atmósfera.

El calentamiento de la Tierra. Una cuestión medioambiental relacionada con el dióxido de carbono

No se piensa en el CO_2 como un contaminante del aire porque básicamente no es tóxico. Sin embargo, su efecto final sobre el medio ambiente puede ser muy significativo. Un aumento paulatino del $CO_2(g)$ en la atmósfera puede perturbar el balance de energía sobre la Tierra.

La atmósfera de la Tierra es muy transparente a la radiación visible y ultravioleta procedente del sol. Esta radiación es absorbida en la superficie de la Tierra y la calienta. Pero parte de esta energía absorbida es irradiada de nuevo como radiación infrarroja. Algunos gases atmosféricos, principalmente CO_2 y vapor de agua, absorben algo de esta radiación infrarroja. La energía retenida así en la atmósfera produce un efecto de calentamiento. Este proceso, descrito en la Figura 8.10, se compara a menudo con la retención de energía térmica en un invernadero y se le denomina "efecto invernadero"*. El efecto invernadero natural es crucial para mantener la temperatura adecuada para la vida en la Tierra. Sin él, la Tierra estaría cubierta de hielo permanentemente.

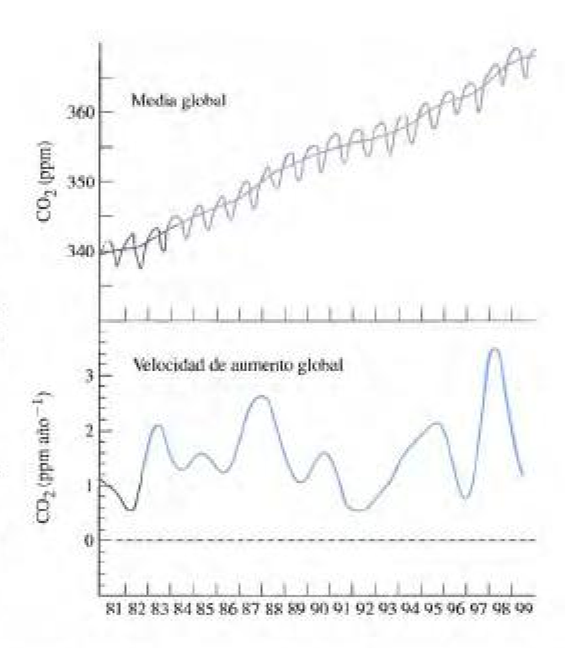
Desde 1880 a 1980 el contenido de CO_2 de la atmósfera ha aumentado desde 275 a 339 ppm. El contenido actual es de 370 ppm (*véase* la Figura 8.11). Estos aumentos son debidos a la combustión de todos los combustibles que contienen carbono (madera, carbón, gas natural, gasolina, ...) y a la deforestación de las regiones tropicales (las plantas, a través de la fotosíntesis, *consumen* CO_2 de la atmósfera). El efecto esperado de un aumento paulatino del CO_2 es un aumento en la temperatura media de la Tierra, un **calentamiento global**. Algunas estimaciones indican que un aumento del contenido de CO_2 en el aire hasta el doble de sus valores en la época preindustrial podría ocurrir antes del final del presente siglo y produciría un aumento de la temperatura media terrestre de 1,5 a 4,5 °C.

La predicción de los efectos probables de una acumulación del CO_2 en la atmósfera se hace fundamentalmente mediante modelos con ordenador y es muy difícil conocer todos los factores que habría que incluir en estos modelos y su importancia relativa. Por ejemplo, el calentamiento terrestre podría causar el aumento de la evaporación del agua y la formación de nubes. A su vez, un aumento de la capa de nubes podría reducir la cantidad de radiación solar que llega a la superficie de la Tierra y, en alguna medida, disminuir el calentamiento global.

Algunos de los posibles efectos significativos del calentamiento terrestre son

- cambios de temperatura local. El número de días, por término medio, con temperaturas diarias máximas por encima de 32 °C en la ciudad de Nueva York, podría aumentar desde 15 días al año al final del siglo XX, hasta 48 días por año antes de finales del siglo XXI.

*El vidrio, como el CO_2, es transparente a la luz visible y algo a la ultravioleta pero absorbe la radiación infrarroja. Sin embargo, el vidrio en un invernadero actúa principalmente para evitar que el aire caliente se escape del invernadero.



▶ **FIGURA 8.11**
Aumento del contenido de dióxido de carbono de la atmósfera
En la parte superior del gráfico se muestra el nivel de dióxido de carbono atmosférico medio global (línea azul) medido por una red de muestreo en un trabajo de cooperación procedente de todo el mundo. Los picos se producen en abril y los valles en octubre. Reflejan diferentes niveles de actividad fotosintética en diferentes momentos del año (la fotosíntesis consume CO_2). La línea roja representa la tendencia a largo plazo. En la parte inferior del gráfico se muestra la velocidad de aumento de dióxido de carbono en la atmósfera de la Tierra. La interpretación de la variación de la velocidad de aumento de CO_2 con los años no tiene una explicación sencilla. La variación se debe más probablemente a cambios en las fuentes y en pérdidas naturales procedentes de sucesos a gran escala como El Niño, anomalías en temperaturas o precipitaciones fuertes, y en la erupción volcánica ocasional excesiva. Los mecanismos que relacionan los cambios climáticos y la variación en la velocidad de aumento de CO_2 son tema de debate actual.

- una elevación del nivel del mar debida a la expansión térmica del agua de mar y al aumento de la fusión de capas del hielo polar. Un potencial aumento en el nivel del mar de 1 m hacia el año 2100 desplazaría decenas de millones de habitantes solamente en Bangladesh.
- la migración de especies de plantas y animales. La vegetación, ahora característica de algunas áreas del planeta, podría migrar a regiones situadas a varios cientos de kilómetros, hacia los polos. También podrían expandirse áreas con enfermedades endémicas como el paludismo.



▲ Un núcleo de hielo procedente de una capa de hielo de la Antártida se corta en secciones en una cámara limpia refrigerada. El núcleo de hielo se analizará para determinar la cantidad y el tipo de gases atrapados y los elementos traza que contiene. Estos datos proporcionan información con respecto a los cambios de clima en el pasado y las tendencias actuales en la contaminación de la atmósfera.

Aunque parte de lo que se piensa hoy día son especulaciones, un creciente número de evidencias justifican la posibilidad del calentamiento terrestre. Por ejemplo, los análisis de pequeñas burbujas de aire atrapadas en la capa de hielo de la Antártida muestran una clara correlación entre el contenido de CO_2 atmosférico y la temperatura en los últimos 160 000 años (temperaturas bajas durante períodos de niveles bajos de CO_2 y temperaturas más altas con niveles mayores).

El CO_2 no es el único gas de invernadero. Varios gases absorben incluso con mayor intensidad la radiación infrarroja, concretamente el metano (CH_4), el ozono (O_3), el óxido nitroso (N_2O), y los clorofluorocarbonos (CFC). Además, las concentraciones atmosféricas de alguno de estos gases han estado aumentando a una velocidad mayor que el CO_2. No han surgido estrategias para contrarrestar un posible calentamiento terrestre más allá de restringir la utilización de clorofluorocarbonos y combustibles fósiles. Como otra serie de cuestiones importantes del medio ambiente, algunos aspectos del calentamiento terrestre no se conocen bien, y la investigación, el debate y la acción continuarán de forma simultánea probablemente durante mucho tiempo en el futuro.

8.6 Hidrógeno

Piense en la importancia que tiene el hidrógeno en el estudio de la química. John Dalton estableció las masas atómicas sobre la base de un valor de 1 para el átomo de H. Humphry

Davy (1810) propuso que el hidrógeno es el elemento clave en los ácidos. En el siguiente capítulo se verá que los estudios teóricos del átomo de H proporcionan la visión moderna de la estructura atómica. En el Capítulo 12 se encontrará que la molécula de H_2 es el punto de partida sistemático para las teorías modernas de la estructura molecular. Además de tener gran significado teórico, el hidrógeno tiene también una gran importancia práctica, como se destaca en esta sección.

Estado natural y obtención

El hidrógeno es un componente minoritario de la atmósfera, alrededor de 0,5 ppm en la superficie de la Tierra. A altitudes superiores a 2500 km la atmósfera es fundamentalmente hidrógeno atómico a presiones extremadamente bajas. En el universo como un todo, el hidrógeno constituye cerca del 90 por ciento de los átomos y el 75 por ciento de la masa. En la Tierra, *el hidrógeno se encuentra en más compuestos que cualquier otro elemento.*

El elemento libre puede obtenerse fácilmente, pero sólo a partir de algunos de sus compuestos. Nuestra primera elección podría ser el H_2O, el compuesto de hidrógeno más abundante. Obtener hidrógeno a partir de agua significa disminuir el estado de oxidación del H desde +1 en H_2O hasta 0 en H_2. Para hacer esto se necesita un agente *reductor* adecuado, como el carbono (carbón o carbón de coque), monóxido de carbono, o un hidrocarburo, especialmente metano (gas natural). Las dos primeras reacciones siguientes se llaman reacciones del **gas de agua**; representan una forma de obtener gases combustibles, CO y H_2, a partir del vapor de agua.

Reacciones del gas de agua:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \quad (8.19)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \quad (8.20)$$

Rectificación del metano:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$

Otra fuente de $H_2(g)$ es como producto secundario en el refino del petróleo.

Frecuentemente se utilizan métodos en el laboratorio químico que no son comercialmente factibles. La electrólisis del agua es un método útil de laboratorio; otro implica la reacción de metales activos (recuerde la lista de la Tabla 5.3) en disoluciones ácidas, tales como

$$Zn(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Los compuestos del hidrógeno

El hidrógeno forma compuestos binarios denominados **hidruros**, con la mayor parte de los otros elementos. Los hidruros binarios se agrupan normalmente en tres categorías amplias: covalentes, iónicos y metálicos. Los *hidruros covalentes* son aquellos formados por el hidrógeno y los no metales. Algunos de estos hidruros son moléculas sencillas que pueden formarse por la unión directa de hidrógeno y el segundo elemento, tal como

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(g)$$

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Los *hidruros iónicos* están formados por el hidrógeno y la mayor parte de los metales activos, especialmente los de los Grupos 1 y 2. En estos compuestos el hidrógeno existe como *ion* hidruro, H^-.

$$2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s)$$
(M es cualquier metal del grupo 1)

$$M(s) + H_2(g) \longrightarrow MH_2(s)$$
(M es Ca, Sr, o Ba)



▲ **Reacción del CaH_2 con agua** El color rosa del indicador fenolftaleína añadido al agua indica la formación de $Ca(OH)_2$ en la reacción (8.21).

Los hidruros iónicos reaccionan enérgicamente con agua para producir $H_2(g)$. El CaH_2, un sólido gris, se ha utilizado como fuente portátil de $H_2(g)$ para llenar globos de observación meteorológica.

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2\,H_2(g) \quad (8.21)$$

Los *hidruros metálicos* se forman normalmente con los elementos de transición, Grupos 3-12. Una característica especial de estos hidruros es que en muchos casos *no* son *estequiométricos*, la razón de átomos de H a átomos de metal es variable, no está fijada. Esto



▲ Los aceites vegetales líquidos contienen moléculas largas con algunos enlaces dobles carbono-carbono. Cuando alguno de estos dobles enlaces de la molécula se hidrogenan para dar enlaces sencillos carbono-carbono, el resultado es la conversión del líquido en un "aceite vegetal parcialmente hidrogenado" sólido.

es debido a que los átomos de H pueden introducirse en los espacios vacíos o huecos entre los átomos del metal en una red cristalina ocupando unos huecos sí y otros no.

Aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno no aparece en la lista de productos químicos más fabricados debido a que sólamente un pequeño porcentaje es vendido a clientes. La mayor parte del hidrógeno se produce y se utiliza *in situ*. En estos términos, su aplicación más importante (alrededor del 42 por ciento) es la fabricación de NH_3 (*véase* la Reacción 8.1). La siguiente aplicación más importante (alrededor del 38 por ciento) es en el refino de petróleo, en donde el H_2 se produce en algunas operaciones y se consume en otras, como en la producción del componente de la gasolina de alto octanaje, isooctano, a partir de diisobutileno.

$$\underset{\text{diisobutileno}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_3} + H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} \underset{\text{isooctano}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3}$$

En reacciones semejantes, llamadas **reacciones de hidrogenación**, los átomos de hidrógeno, en presencia de un catalizador, pueden adicionarse a dobles o triples enlaces de otras moléculas. Este tipo de reacción, por ejemplo, transformará el ácido oleico líquido, $C_{17}H_{33}COOH$ en ácido esteárico sólido, $C_{17}H_{35}COOH$.

$$\underset{\text{ácido oléico}}{CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH} + H_2(g) \xrightarrow{\text{Ni}} \underset{\text{ácido esteárico}}{CH_3(CH_2)_{16}COOH} \qquad (8.22)$$

Reacciones semejantes sirven como base para transformar aceites que contienen dobles enlaces carbono-carbono, como los aceites vegetales, en grasas sólidas y semisólidas, como la manteca.

Otro proceso importante de fabricación de productos químicos que utiliza hidrógeno es la síntesis del alcohol metílico (metanol), un combustible alternativo.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3OH(g)$$

El gas hidrógeno es un agente reductor excelente y en algunos casos se utiliza para producir metales a partir de minerales de sus óxidos. Por ejemplo, a 850 °C

$$WO_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\,H_2O(g)$$

Las aplicaciones del hidrógeno descritas aquí, junto a otras, se muestran en la Tabla 8.6.



Animación sobre la hidrogenación, reacción superficial

TABLA 8.6 Algunas aplicaciones del hidrógeno

Síntesis del: amoníaco, NH_3 cloruro de hidrógeno, HCl metanol, CH_3OH
Reacciones de hidrogenación en: refino de petróleo conversión de aceites en grasas
Reducción de óxidos metálicos, como los de hierro, cobalto, níquel, cobre, tungsteno, molibdeno
Corte y soldadura de metales con sopletes atómicos y de oxígeno-hidrógeno
Combustible de cohetes, normalmente $H_2(l)$ en combinación con $O_2(l)$
Células de combustible para producir electricidad, en combinación con $O_2(g)$

La economía del hidrógeno. Una cuestión medioambiental relacionada con el hidrógeno

A medida que se observa la disminución de las reservas de combustibles fósiles en el mundo, el hidrógeno surge como un atractivo medio de almacenar, transportar y utilizar energía. Por ejemplo, cuando un motor de automóvil quema hidrógeno en lugar de gasolina, sus gases de escape prácticamente no están contaminados. El alcance de los aviones supersónicos podría aumentar si utilizaran hidrógeno líquido como combustible, haciéndose posible un avión supersónico o nave espacial. Un método para utilizar el hidrógeno que ya está disponible, hace reaccionar H_2 con O_2 para formar H_2O en un dispositivo electroquímico denominado *célula de combustión*. Este dispositivo, utilizado en los vehículos espaciales convierte la energía química en eléctrica, en lugar de convertirla en calor. La siguiente conversión, de energía eléctrica en energía mecánica, trabajo, puede hacerse mucho más eficientemente que la conversión del calor en energía mecánica. Las células de combustión se describen de forma más completa en el Capítulo 21.

Los problemas fundamentales consisten en encontrar una fuente barata de hidrógeno y un medio eficaz de almacenarlo. Una posibilidad es utilizar el hidrógeno producido por la electrólisis del agua de mar. Sin embargo, esta posibilidad requiere una fuente abundante de energía; quizás la energía de fusión nuclear, si es posible desarrollarla. Otra alternativa es la descomposición térmica del agua. Aquí el problema es que incluso a 2000 °C se descompone sólamente alrededor del 1 por ciento del agua. Lo que se necesita es un ciclo termoquímico, una serie de reacciones que tengan como reacción neta: $2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$. Teóricamente, ninguna reacción sencilla del ciclo debe necesitar una temperatura muy alta. Otra alternativa que se está estudiando es la utilización de la energía solar para descomponer el agua, la fotodescomposición.

El almacenamiento de hidrógeno gaseoso es difícil debido al volumen del gas. Cuando se licúa, el hidrógeno ocupa un volumen mucho menor, pero debido a su punto de ebullición muy bajo (−253 °C) el $H_2(l)$ debe almacenarse a temperaturas muy bajas. Además, el hidrógeno debe mantenerse fuera del contacto del oxígeno o del aire con los que forma mezclas explosivas. Una vía puede ser disolver $H_2(g)$ en un metal o aleación metálica, como por ejemplo, una aleación de hierro-titanio. El gas puede desprenderse calentando suavemente. En un automóvil este sistema de almacenamiento reemplazaría al depósito de gasolina. El calor necesario para desprender hidrógeno desde el metal procedería del escape del motor.

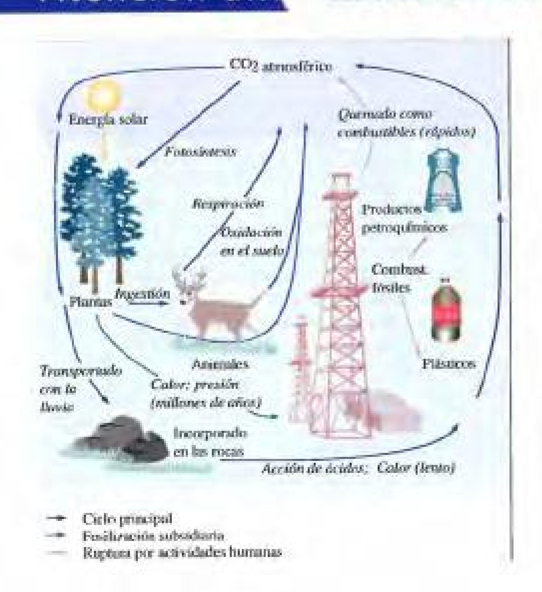
Si los problemas descritos aquí pueden resolverse, el hidrógeno no sólamente puede utilizarse para substituir a la gasolina como combustible para transportes, sino que también puede reemplazar al gas natural para la calefacción. Como el H_2 es un buen agente reductor, puede reemplazar al carbono (como carbón o carbón de coque) en procesos metalúrgicos y, por supuesto, sería ampliamente utilizable en la reacción con N_2 para producir NH_3 en la fabricación de fertilizantes. La combinación de todas estas aplicaciones potenciales del hidrógeno puede ocasionar un cambio fundamental en nuestra forma de vida y dar lugar a lo que se ha llamado la **economía del hidrógeno**.

Resumen

La atmósfera consta de varias regiones que difieren en sus perfiles de temperatura-altitud y en su composición. En las partes de la atmósfera más próximas a la superficie de la Tierra, los componentes mayoritarios son nitrógeno, oxígeno y argón. Estos gases se obtienen por destilación fraccionada del aire líquido. Los constituyentes menos abundantes del aire son dióxido de carbono, monóxido de carbono y los gases nobles distintos del argón. Todos estos gases, así como el hidrógeno, se estudian en este capítulo.

Alguno de los temas considerados son los métodos de obtención de compuestos de nitrógeno, especialmente el NH_3 y el HNO_3, las aplicaciones de estos compuestos, y el papel de los óxidos de nitrógeno en la formación de nubes de contaminación. La discusión del oxígeno se centra en los métodos de preparación de las formas alotrópicas O_2 y O_3 y sus aplicaciones. También se examina la amenaza al medioambiente resultante de la destrucción de ozono en la estratosfera. Con respecto a los gases nobles, el interés se centra en algunas de sus aplicaciones especiales, que son posibles gracias a sus propiedades físicas. Con respecto al gas radón, el interés se centra en los riesgos potenciales para la salud asociados a su radioactividad.

Atención a... El ciclo del carbono



Al contrario de la energía, que llega continuamente a la Tierra como luz solar, el conjunto de elementos esenciales para la vida es fijo. Una vez que estos elementos han servido para sus propósitos en la materia viva, son reciclados por los procesos naturales. Quizás el ciclo del nitrógeno sea el más conocido de los llamados ciclos de los nutrientes, por el que el nitrógeno elemental procedente de la atmósfera se convierte en proteínas en las plantas y animales y a continuación vuelve al aire como N_2 (*véase* Atención a ..., Capítulo 16). Pero hay otros ciclos naturales también de interés. Aquí se considera brevemente el *ciclo del carbono*, que supone los intercambios más importantes que tienen lugar entre la atmósfera y las masas de tierra sobre el planeta. A la izquierda se representa una parte de este ciclo.

La única fuente de carbono disponible por las plantas para obtener compuestos orgánicos, es el CO_2 atmosférico, a través de un proceso denominado *fotosíntesis*. El proceso es extremadamente complicado y sólamente se conoce con detalle desde hace una pocas décadas (Melvin Calvin, Premio Nobel, 1961). Comprende hasta 100 etapas secuenciales para la conversión de 6 moles de CO_2 a 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ (glucosa). La transformación neta es

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow[\text{luz solar}]{\text{clorofila}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \qquad \Delta H = +2{,}8 \times 10^3\ \text{kJ}$$

La discusión sobre el CO y el CO_2 se centra en su formación en los procesos de combustión, su obtención industrial y aplicaciones, y en la química de los carbonatos. El problema medioambiental relacionado con el CO es la contaminación del aire, y con el CO_2, el calentamiento terrestre. La discusión del hidrógeno pone el énfasis en su obtención, tanto comercial como de laboratorio, sus aplicaciones y en alguno de sus compuestos binarios, los hidruros. El hidrógeno es tan útil que es posible en el futuro una economía basada en el hidrógeno que reemplace a la basada en el petróleo.

Ejemplo de recapitulación

La oxidación de $NH_3(g)$ a NO(g) en el proceso de Ostwald (*véase* la reacción 8.4) debe ser controlada muy cuidadosamente en relación a la temperatura, presión y tiempo de contacto con el catalizador. Esto es debido a que la oxidación del $NH_3(g)$ puede conducir a cualquiera de los productos $N_2(g)$, $N_2O(g)$, NO(g) y $NO_2(g)$, dependiendo de las condiciones. Demuestre que la oxidación del $NH_3(g)$ a $N_2(g)$ es la más exotérmica, es decir, tiene el $\Delta H°$ más negativo, de las cuatro reacciones posibles.

1. *Escriba las ecuaciones para cada reacción.* La primera etapa es escribir cuatro ecuaciones químicas ajustadas con $NH_3(g)$ y $O_2(g)$ como reactivos, y con especies que contienen compuestos de nitrógeno y $H_2O(g)$, como productos.

$$4\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,NH_3(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + 3\,H_2O(g)$$
$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$4\,NH_3(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + 6\,H_2O(g)$$

Estas ecuaciones son perfectamente aceptables en la mayor parte de los casos, pero para comparar las cuatro reacciones es mejor escribir cada ecuación para *un* mol de $NH_3(g)$. Para cada reacción, dividiendo todos los coeficientes estequiométricos por el coeficiente del amoníaco, obtenemos el siguiente resultado:

$$NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2O(g)$$
$$NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2O(g) + \frac{3}{2}H_2O(g)$$
$$NH_3(g) + \frac{5}{4}O_2(g) \longrightarrow NO(g) + \frac{3}{2}H_2O(g)$$
$$NH_3(g) + \frac{7}{4}O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) + \frac{3}{2}H_2O(g)$$

2. *Utilice las entalpías de formación estándar del Apéndice D y la Expresión (7.21) para obtener las entalpías de la reacción.* El método directo es hacer cuatro cálculos separados utilizando la ex-

La reacción neta es extremadamente endotérmica. La energía necesaria procede de la luz solar. La clorofila, un pigmento verde de las plantas, juega también un papel crucial.

A continuación se señalan algunas de las ideas ilustradas en el diagrama. Cuando los animales consumen las plantas, los átomos de carbono pasan a los animales. Algo de carbono vuelve a la atmósfera como CO_2 cuando los animales respiran, y cuando expulsan gas metano. Más CO_2 vuelve a la atmósfera cuando las plantas y los animales mueren y sus restos se descomponen por las bacterias. Algo de carbono de la materia orgánica en descomposición se convierte en carbón, petróleo y gas natural. Este carbono es inaccesible a la fotosíntesis.

También existe el ciclo del CO_2 a través de los océanos del mundo, que no se han representado en el dibujo. El fitoplancton, pequeños organismos verdes flotantes, también realiza la fotosíntesis convirtiendo el CO_2 en compuestos orgánicos. El placton es la base de la cadena alimentaria del océano.

Inmensas cantidades de carbono se han acumulado en forma de rocas formadas por carbonatos, principalmente $CaCO_3$. Estas proceden de las conchas de moluscos descompuestos en antiguos mares.

Las actividades humanas juegan ahora un papel en el ciclo del carbono mucho más significativo que en épocas preindustriales. Los métodos agrícolas de talar y quemar, especialmente en los bosques húmedos, están devolviendo CO_2 a la atmósfera más rápidamente que los fuegos por causas naturales. Y la combustión de los combustibles fósiles está reemplazando el carbono acumulado por dióxido de carbono en una extensión aún mayor. Se han visto ya las posibles consecuencias de esta distorsión del ciclo del carbono: un nivel creciente de CO_2 atmosférico y un posible futuro calentamiento terrestre (*véase* la Sección 8.5). La intervención humana en el ciclo natural del carbono se ha convertido en una cuestión ampliamente debatida.

presión $\Delta H^\circ = \Sigma\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma\Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$ y elegir el resultado más negativo. Por ejemplo, para la primera reacción en la que se producen N_2 y H_2O, tenemos

$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ[N_2(g)] + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ[NH_3(g)] - \frac{3}{4}\Delta H_f^\circ[O_2(g)]$$

Las entalpías de formación de los elementos son cero, por lo que obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ[NH_3(g)]\\ &= 1{,}5\ \text{mol} \times (-241{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}) - 1{,}0\ \text{mol}\ (-46{,}1\ \text{kJ mol}^{-1})\\ &= -316{,}6\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Para las otras reacciones, ignorando las entalpías de formación de los elementos, tenemos

$$\Delta H_r^\circ = \frac{1}{2}\Delta H_f^\circ[NO_2(g)] + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ[NH_3(g)] = -275{,}6\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ[NO(g)] + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ[NH_3(g)] = -226{,}4\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ[NO_2(g)] + \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ[NH_3(g)] = -283{,}4\ \text{kJ}$$

Así, a partir de estos cálculos podemos concluir que la reacción más exotérmica es

$$NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2O(g)$$

Por los cálculos probablemente ha observado que

$$\frac{3}{2}\Delta H_f^\circ[H_2O(g)] - \Delta H_f^\circ[NH_3(g)]$$

es un término recurrente. Esto sugiere que hay una forma más sencilla de resolver el problema. En cada aplicación de la Ecuación 7.21 los términos basados en $\frac{3}{2}H_2O(g)$ y $NH_3(g)$ serán los mismos. Utilice el Apéndice D y verá que todos los óxidos de nitrógeno tienen valores *positivos* de ΔH_f°. Así, la reacción más exotérmica es

$$NH_3(g) + \frac{3}{4}O_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2O(g)$$

Este ejemplo indica una estrategia importante para resolver problemas: busque siempre los términos que son constantes y elimínelos para evitar cálculos innecesarios, y ¡siga adelante!

Términos clave

alotropía (8.3)
anhídrido ácido (8.2)
calentamiento terrestre (8.5)
capa de ozono (8.3)
coque (8.5)
economía del hidrógeno (8.6)
electrólisis (8.3)
estratosfera (8.1)
gas de agua (8.6)
gas de síntesis (8.5)
hidruro (8.6)
humedad relativa (8.1)
nube de contaminación (8.2)
reacciones de hidrogenación (8.6)
smog (8.2)
troposfera (8.1)

Cuestiones de repaso

1. Defina con sus propias palabras los siguientes términos: **(a)** humedad relativa; **(b)** gas noble; **(c)** clorofluorocarbono; **(d)** compuesto no estequiométrico.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o fenómenos: **(a)** destilación fraccionada; **(b)** electrólisis; **(c)** reacción de hidrogenación; **(d)** formación de rocío y hielo.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** troposfera y estratosfera; **(b)** forma alotrópica e isótopo; **(c)** pobre en combustible y rico en combustible; **(d)** hidruro iónico y metálico.

4. Proporcione un nombre o una fórmula para **(a)** O_3; **(b)** monóxido de dinitrógeno; **(c)** superóxido de potasio; **(d)** CaH_2; **(e)** Mg_3N_2; **(f)** carbonato de potasio; **(g)** dihidrógeno fosfato de amonio.

5. Describa estos materiales comerciales mediante fórmulas químicas: **(a)** gas de agua; **(b)** carbón de coque; **(c)** urea; **(d)** piedra caliza; **(e)** gas de síntesis.

6. Escriba la fórmula de un compuesto mencionado en este capítulo que tenga el elemento indicado en el estado de oxidación designado: **(a)** N, +4; **(b)** O, −1/2; **(c)** N, +1; **(d)** H, −1; **(e)** C, +2.

7. Proporcione un método práctico de laboratorio que pueda utilizarse para obtener pequeñas cantidades de **(a)** O_2; **(b)** N_2O; **(c)** H_2; **(d)** CO_2.

8. ¿Cuál de los siguientes gases es el mejor agente oxidante, y por qué? **(a)** H_2; **(b)** NO_2; **(c)** NO; **(d)** NH_3.

9. Complete y ajuste estas ecuaciones para las reacciones de algunas sustancias con agua.
(a) $LiH(s) + H_2O \longrightarrow$
(b) $C(s) + H_2O \xrightarrow{\Delta}$
(c) $NO_2(g) + H_2O \longrightarrow$

10. Complete y ajuste estas ecuaciones para las reacciones de algunas sustancias con ácidos.
(a) $Mg(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(b) $NH_3(g) + HNO_3(aq) \longrightarrow$
(c) $MgCO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(d) $NaHCO_3(s) + HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow$

11. Escriba una ecuación para representar la neutralización completa de una disolución acuosa de ácido sulfúrico con una disolución acuosa de amoníaco.

12. Identifique los agentes oxidante y reductor en las Reacciones (8.4), (8.8) (8.16), y (8.21).

13. Entre las ecuaciones mostradas en el texto, identifique una que represente una reacción de desproporción.

14. El gas hidrógeno reduce a un óxido de hierro con Fe en el estado de oxidación +3 hasta hierro metálico puro. Escriba una ecuación aceptable para esta reacción.

15. Escriba una ecuación semejante a (8.6) en la que el cobre reaccione con ácido nítrico para producir NO(g).

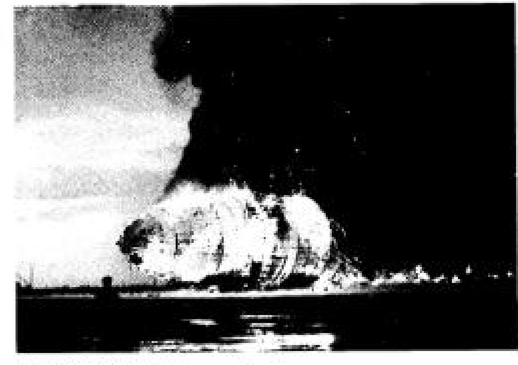
16. Los siguientes compuestos desprenden un gas cuando se calientan: $KClO_3$, $CaCO_3$, NH_4NO_3. Identifique el producto gaseoso correspondiente a cada uno y escriba una ecuación para indicar su obtención.

17. Describa la causa fundamental del problema medioambiental conocido como **(a)** smog fotoquímico; **(b)** destrucción de la capa de ozono; **(c)** calentamiento terrestre.

18. ¿Qué es el convertidor catalítico en un sistema de emisión de automóvil y cómo funciona?

19. Los gases nobles tienen muchas características en común, tales como su inercia. ¿Por qué, entonces, se encuentra helio en ciertos depósitos de gas natural mientras que no se encuentra ninguno de los otros gases nobles?

20. Describa algunas ventajas e inconvenientes de la sustitución de productos del petróleo por hidrógeno como combustible para el transporte.



▲ El dirigible Hindenberg ardiendo.

Ejercicios

La atmósfera

21. Demuestre que la composición del aire expresada como porcentaje en moles es la misma dada en la Tabla 8.1 expresada en porcentaje en volumen.

22. Explique por qué la composición del aire expresada como porcentaje en masa no es la misma que en porcentaje en volumen.

Nitrógeno

23. Escriba las ecuaciones ajustadas para las siguientes reacciones comerciales importantes que implican al nitrógeno y a sus compuestos.
(a) El principal método artificial de fijación del N_2 atmosférico.
(b) La oxidación de amoníaco a NO.
(c) La obtención de ácido nítrico a partir de NO.

24. Cuando se calienta cada una de las siguientes sustancias, se descompone en los productos indicados. Escriba las ecuaciones ajustadas para las reacciones correspondientes.
(a) $NH_4NO_3(s)$ a $N_2(g)$, $O_2(g)$, y $H_2O(g)$.
(b) $NaNO_3(s)$ a nitrito de sodio y gas oxígeno.
(c) $Pb(NO_3)_2(s)$ a óxido de plomo(II), dióxido de nitrógeno, y oxígeno.

25. El HNO_3 líquido puro se descompone, incluso a temperaturas bajas, para producir N_2O_4, O_2, y agua. Escriba una ecuación ajustada para esta reacción.

26. El nitrito de sodio puede obtenerse haciendo pasar oxígeno y monóxido de nitrógeno gaseosos a través de una disolución acuosa de carbonato de sodio. Escriba una ecuación ajustada para esta reacción.

27. Una revista de química estimó la demanda de $N_2(g)$ en 1995 como $9{,}39 \times 10^{11}$ ft^3 en condiciones estándar de T y P (STP). ¿Cuál es esta cantidad de N_2 expresada en kilogramos?

28. El $HNO_3(aq)$ concentrado utilizado en los laboratorios es normalmente HNO_3 15 M y tiene una densidad de 1,41 g/mL. ¿Cuál es el porcentaje en masa de HNO_3 en este ácido concentrado?

29. En 1968, antes de que se introdujeran los controles de contaminación, se utilizaron más de 75 mil millones de galones de gasolina en los Estados Unidos como combustible para motores. Considere una emisión promedio de óxidos de nitrógeno de 5 gramos por milla y vehículo y un recorrido medio de 15 millas por galón (mi/gal) de gasolina. ¿Cuántos kilogramos de óxidos de nitrógeno fueron liberados a la atmósfera en los Estados Unidos en 1968?

30. Una reacción que compite con el proceso de Ostwald, Reacción (8.4), es la reacción del amoníaco gas con monóxido de nitrógeno para producir nitrógeno gas y agua gas. Utilice los datos del Apéndice D para calcular $\Delta H°$ de esta reacción, por mol de amoníaco consumido.

Oxigeno

31. Cada uno de los siguientes compuestos se descompone para producir $O_2(g)$ cuando se calienta. Escriba ecuaciones aceptables para las reacciones que tienen lugar: **(a)** $HgO(s)$; **(b)** $KClO_4(s)$.

32. El $O_3(g)$ es un potente agente oxidante. Escriba las ecuaciones para representar la oxidación de **(a)** I^- a I_2 en disolución ácida; **(b)** azufre en presencia de humedad hasta ácido sulfúrico; **(c)** $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en disolución básica. En cada uno de los casos el $O_3(g)$ se reduce a $O_2(g)$.

33. *Sin realizar cálculos detallados*, determine cuál de los siguientes compuestos tiene el mayor porcentaje de oxígeno en masa: tetróxido de dinitrógeno, óxido de aluminio, hexóxido de tetrafósforo o dióxido de carbono.

34. *Sin realizar cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes reacciones de descomposición proporciona mayor cantidad de $O_2(g)$ **(a)** por mol y **(b)** por gramo de sustancia.
(1) nitrato de amonio $\longrightarrow$ nitrógeno + oxígeno + agua
(2) peróxido de hidrógeno $\longrightarrow$ oxígeno + agua
(3) clorato de potasio $\longrightarrow$ cloruro de potasio + oxígeno

35. La abundancia natural del O_3 en el aire sin contaminar al nivel del suelo es alrededor de 0,04 partes por millón (ppm) en volumen. ¿Cuál es la presión parcial aproximada del O_3 en estas condiciones, expresada en milímetros de mercurio?

36. Una concentración típica del O_3 en la capa de ozono es 5×10^{12} moléculas/cm^3 de O_3. ¿Cuál es la presión parcial del O_3, expresada en milímetros de mercurio en esa capa? Suponga una temperatura de 220 K.

37. Explique por qué los volúmenes de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ en la electrólisis del agua ilustrada en la Figura 8.7 no son iguales.

38. En la electrólisis de una muestra de agua en un aparato similar al de la Figura 8.7, se recogieron 22,83 mL de $O_2(g)$ a 25,0 °C a una presión parcial de oxígeno de 736,7 mmHg. Determine la masa de agua que se descompuso.

Los gases nobles

39. Un cilindro de 55 L contiene Ar a 145 atm y 26 °C. ¿Qué volumen mínimo de aire en condiciones estándar ha tenido que licuarse y destilarse para producir este Ar? El aire contiene 0,934 % de Ar, en volumen.

40. Algunas fuentes de gas natural contienen 8 % de He en volumen. ¿Cuántos litros de dicho gas natural deben tratarse en condiciones estándar para producir 5,00 g de He?

41. Se prepara una mezcla respirable substituyendo N_2 por He. El gas tiene 79 % de He y 21 % de O_2, en volumen. ¿Cuál es la densidad de esta mezcla, en gramos por litro, a 25 °C y 1 atm?

42. Con respecto a la mezcla respirable del Ejercicio 41, ¿a qué presión tendrá la mezcla de He-O_2 la misma densidad que el aire a 25 °C y 1 atm?
(*Sugerencia:* ¿cuáles son las masas molares aparentes del aire y de la mezcla de He-O_2?)

Carbono

43. Escriba las ecuaciones para las reacciones que deben esperarse cuando
(a) $C_6H_{14}(l)$ se quema en un exceso de aire;
(b) $CO(g)$ se calienta con $PbO(s)$;
(c) $CO_2(g)$ se hace burbujear en $KOH(aq)$;
(d) $MgCO_3(s)$ se añade a $HCl(aq)$.

44. Remítase a la Sección 8.5 y escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones.
(a) La acción del vinagre, ácido acético acuoso, sobre bicarbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio.
(b) Monóxido de carbono como agente reductor en la reducción del óxido de zinc a zinc metálico.
(c) La obtención de CH_2OHCH_2OH (etilenglicol), utilizado como anticongelante, a partir del gas de síntesis.

45. Un método de obtención de CO_2 en el laboratorio, es la reacción de un ácido con un carbonato. ¿Debe esperarse que se forme algo de CO en esta reacción? Explíquelo.

46. Compare los efectos medioambientales de los clorofluorocarbonos y el dióxido de carbono con respecto a la destrucción del ozono y al calentamiento terrestre.

47. Determine la cantidad de calor desprendida en la combustión completa de 1,00 gal de octano, $C_8H_{18}(l)$, en la reacción (8.16). Utilice $\Delta H_f°[C_8H_{18}(l)] = -250.0$ kJ/mol y los datos para las otras sustancias del Apéndice D. La densidad del $C_8H_{18}(l)$ es 0,703 g/mL; 1 gal = 3,785 L.

48. Utilice la ley de Hess para demostrar que si se quema 1,00 mol de $C_8H_{18}(l)$ de acuerdo con la Ecuación (8.17) en lugar de la (8.16) el calor de combustión es menor, en una cantidad igual a $\Delta H°$ para la reacción $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$. ¿Cuál es esta cantidad de calor? ¿Qué porcentaje del calor máximo posible de la combustión [$\Delta H°$ para la reacción (8.16)] representa esto? Utilice los datos del Apéndice D, junto con el valor de $\Delta H_f°[C_8H_{18}(l)] = -250{,}0$ kJ/mol.

Hidrógeno

49. Utilice los datos de la Tabla 7.2 para calcular las entalpías estándar de combustión de los cuatro alcanos listados en dicha tabla.

50. Basándose en los resultados del Ejercicio 49, ¿qué alcano desprende mayor cantidad de calor en la combustión **(a)** *por mol* y **(b)** *por gramo*? ¿Cuál es el alcano más adecuado desde el punto de vista de la reducción de la emisión de dióxido de carbono a la atmósfera? Explíquelo.

51. Escriba las ecuaciones químicas para las siguientes reacciones:
(a) el desplazamiento de $H_2(g)$ a partir de $HCl(aq)$ por $Al(s)$;
(b) la rectificación con reacción química de gas propano (C_3H_8) con vapor;
(c) la reducción de $MnO_2(s)$ a $Mn(s)$ con $H_2(g)$.

52. Escriba las ecuaciones para mostrar cómo se obtiene $H_2(g)$ a partir de cada una de las siguientes sustancias: **(a)** H_2O; **(b)** $HI(aq)$; **(c)** $Mg(s)$; **(d)** $CO(g)$. Utilice los reactivos comunes de laboratorio que sean necesarios, esto es, agua, ácidos o bases, metales, etc.

53. El $CaH_2(s)$ reacciona con agua para producir $Ca(OH)_2$ y $H_2(g)$. El $Ca(s)$ reacciona con agua obteniéndose los mismos productos. El $Na(s)$ reacciona con agua para formar NaOH y $H_2(g)$. *Sin hacer cálculos detallados*, determine **(a)** cuál de estas reacciones produce la mayor cantidad de H_2 por litro de agua utilizada, y **(b)** qué sólido, CaH_2, Ca o Na, proporciona la mayor cantidad de $H_2(g)$ *por gramo* de sólido.

54. ¿Qué volumen de $H_2(g)$ a 25 °C y 752 mmHg se necesita para hidrogenar el ácido oleico, $C_{17}H_{33}COOH(l)$, y obtener un mol de ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH(s)$. Suponga que la reacción (8.22) tiene lugar con un rendimiento del 95 por ciento.

55. *Sin hacer cálculos detallados*, explique en cuál de los siguientes materiales espera encontrar el mayor porcentaje en masa de hidrógeno: agua de mar, la atmósfera, gas natural (CH_4), amoníaco.

56. ¿Cuántos gramos de $CaH_2(s)$ son necesarios para obtener suficiente $H_2(g)$ para llenar un globo meteorológico de 235 L a 722 mmHg y 19,7 °C?

$$CaH_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2\,H_2(g)$$

Ejercicios avanzados y de recapitulación

57. Explique por qué el porcentaje del N_2 en el aire, expresado como un *porcentaje en masa*, es menor que el 78,084 % mostrado en la Tabla 8.1 mientras que el porcentaje del O_2 es mayor que el 20,946 %.

58. Recalcule los datos de la Tabla 8.1 para expresar los porcentajes de los gases atmosféricos en porcentajes en masa.

59. Una muestra de 0,25 mL de $H_2O(l)$ a 20 °C (d = 0,998 g/mL) se vaporiza dentro de un recipiente cerrado de 18,5 L de aire seco a 20 °C. ¿Cuál es la humedad relativa de esta muestra de aire? La presión de vapor de agua a 20 °C = 17,5 mmHg.

60. Una muestra de 0,1052 g de $H_2O(l)$ se evapora completamente en una muestra de 8,050 L de aire seco a 30,1 °C. ¿A qué temperatura debe enfriarse el aire para dar una humedad relativa del 80,0 %? Presiones de vapor de agua: 17,54 mmHg (20 °C); 16,48 mmHg (19 °C); 15,48 mmHg (18 °C); 14,53 mmHg (17 °C); 13,63 mmHg (16 °C); 12,79 mmHg (15 °C).

61. Considere que no se hace ningún intento para separar el $H_2(g)$ y $O_2(l)$ producidos por la electrólisis del agua. ¿Qué volumen de mezcla de H_2/O_2, saturada con $H_2O(g)$ y obtenida a 23 °C y 755 mmHg, se producirá por la electrólisis de 17,3 g de agua? Suponga que la presión de vapor de agua de la disolución de electrolito diluido es 20,5 mmHg.

62. Un procedimiento para reducir las emisiones de $CO_2(g)$ es utilizar combustibles que generen una gran cantidad de calor por mol de $CO_2(g)$ producido. Con esta perspectiva, ¿cuál es el mejor combustible, la gasolina [considere que es octano, $C_8H_{18}(l)$] o el metano, $CH_4(g)$? La entalpía de formación del $C_8H_{18}(l)$ es $-250{,}0$ kJ/mol.

63. La siguiente fotografía fue tomada después de añadir unas gotas de disolución ácida de $KMnO_4(aq)$, de color morado oscuro, a $NaNO_3(aq)$ (izquierda) y a $NaNO_2(aq)$ (derecha). Explique la diferencia de los resultados obtenidos.



64. El subóxido de carbono, un compuesto que contiene 52,96 % de C y 47,04 % de O en masa, es el anhidrido ácido del ácido malónico, un ácido con dos átomos de H ionizables por molécula y que se compone de 34,62 % de C, 61,50 % de O, y 3,87 % de H en masa. Escriba una ecuación para la reacción del subóxido de carbono con agua. (*Sugerencia:* recuerde la definición de anhidrido de ácido de la Sección 8.2.)

65. Por cada volumen de $O_2(g)$ inhalado una persona expele un volumen 0,82 de $CO_2(g)$. Por esta razón, los sistemas que generan oxígeno para espacios cerrados, como las naves espaciales, deben tener la capacidad de consumir 0,82 L de $CO_2(g)$ por cada litro de $O_2(g)$ que producen. ¿Cumplirá este cometido la reacción del superóxido de potasio y dióxido de carbono, para producir carbonato de potasio y oxígeno? Explíquelo.

66. El Zn puede reducir el NO_3^- a $NH_3(g)$ en disolución básica. (La siguiente ecuación *no* está ajustada.)

$$NO_3^- + Zn(s) + OH^- + H_2O \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + NH_3(g)$$

El NH_3 puede neutralizarse con un exceso de HCl(aq). Después, el HCl sin reaccionar puede valorarse con NaOH. De esta forma puede conseguirse una determinación cuantitativa del NO_3^-. Una muestra de 25,00 mL de disolución de nitrato fue tratada con zinc en disolución básica. El $NH_3(g)$ se hizo pasar a través de 50,00 mL de HCl 0,1500 M. El exceso de HCl precisó 32,10 mL de NaOH 0,1000 M para su valoración. ¿Cuál fue la $[NO_3^-]$ en la muestra original?

67. Escriba las ecuaciones de las reacciones consecutivas implicadas en la producción de ácido nítrico a partir de amoníaco y una ecuación para la reacción neta global.

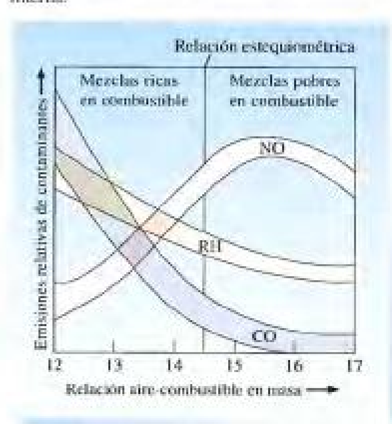
68. Recurra a la discusión sobre la formación del smog en la Sección 8.2 para explicar por qué el momento en el que se alcanzan los niveles máximos de O_3 en el perfil de componentes del smog de la Figura 8.6, corresponde al momento en que los niveles de NO alcanzan un mínimo.

69. Los átomos de oxígeno son un constituyente importante de la termosfera, una capa de la atmósfera con temperaturas por encima de 1500 K. Calcule la energía cinética translacional media de los átomos de O a 1500 K.

70. Una reacción para la obtención de ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$, utilizada en la producción del nylon, implica la oxidación de ciclohexanona, $C_6H_{10}O$, en una disolución de ácido nítrico. Suponga que también se forma el monóxido de dinitrógeno, y escriba una ecuación ajustada para esta reacción.

Problemas de seminario

71. La figura muestra la relación entre la emisión de contaminantes y el cociente aire/combustible en un motor de combustión interna.



(a) Utilice la información contenida en este capítulo para proporcionar una interpretación general de la figura.

(b) Establezca por cálculo que la relación estequiométrica de aire a combustible (en base a la masa) es alrededor de 14,5:1. Para hacerlo así, suponga que (1) el octano, C_8H_{18}, es la molécula representativa de la gasolina; (2) se desprende la cantidad máxima de calor cuando $C_8H_{18}(l)$ y $O_2(g)$ se encuentran en sus proporciones estequiométricas y el $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ son los productos; (3) el aire utilizado en la combustión es la mezcla de $O_2(g)$, $N_2(g)$, y Ar(g), habitual en la naturaleza.

72. En cierta investigación que precisó la medida cuidadosa de densidades de gases, John Rayleigh, un físico, obtuvo que la densidad del $O_2(g)$ tenía el mismo valor si el gas se había extraído del aire o procedía de uno de sus compuestos. Sin embargo, esta situación era diferente con el $N_2(g)$. La densidad del $N_2(g)$ tenía el mismo valor si el nitrógeno se obtenía a partir de uno cualquiera de los diferentes compuestos, pero tenía un valor *diferente* si el $N_2(g)$ se obtenía a partir del aire. En 1894, Rayleigh consiguió la ayuda de William Ramsay, un químico, para resolver este misterio aparente; en el curso de su trabajo descubrieron los gases nobles.

(a) ¿Por qué supone que el $N_2(g)$ extraído del aire líquido no tenía la misma densidad que el $N_2(g)$ obtenido a partir de sus compuestos?
(b) ¿Qué gas supone que tiene mayor densidad, el $N_2(g)$ extraído del aire o el $N_2(g)$ preparado a partir de compuestos de nitrógeno? Razone la respuesta.
(c) La forma en que Ramsay demostró que el gas nitrógeno extraído del aire era en realidad una mezcla de gases implicó hacer reaccionar al nitrógeno con magnesio metálico para formar nitruro de magnesio. Explique el significado de este experimento.
(d) Utilice los datos sobre la composición del aire de la Tabla 8.1 para calcular la *diferencia en porcentaje* de las densidades en condiciones estándar de presión y temperatura (STP) del $N_2(g)$ de Rayleigh extraído del aire, y del $N_2(g)$ procedente de compuestos de nitrógeno.

73. Se están investigando varios ciclos termoquímicos como posibles fuentes de $H_2(g)$. El objetivo es encontrar una serie de reacciones que puedan realizarse a temperaturas moderadas (alrededor de 500 °C) y que tengan como resultado neto la descomposición del agua en H_2 y O_2. Demuestre que la serie siguiente de reacciones satisface este requisito. (*Sugerencia:* ajuste las ecuaciones, multiplique por los coeficientes adecuados y combínelas en una ecuación neta.)

$$FeCl_2 + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + HCl + H_2$$
$$Fe_3O_4 + HCl + Cl_2 \longrightarrow FeCl_3 + H_2O + O_2$$
$$FeCl_3 \longrightarrow FeCl_2 + Cl_2$$



Ejercicios multimedia

74. Las regiones de nuestra atmósfera se ilustran en el *eCapítulo 8.1*. La lanzadera espacial orbita la Tierra a una altitud de 600 km. ¿Qué condiciones encuentra el vehículo cuando orbita y cuando desciende de nuevo a través de la atmósfera?

75. Un método habitual de obtención de hidrógeno y oxígeno gas se ve en la animación de la **Electrólisis del agua** *(eCapítulo 8.3)*. **(a)** ¿Cuál es el volumen de agua, en mL, que debe someterse a electrólisis para obtener 0,50 L de una mezcla de hidrógeno y oxígeno gas en condiciones estándar, de presión y temperatura, STP? **(b)** ¿Cuál es el volumen de oxígeno producido con este procedimiento?

76. El proceso mostrado en la animación de la **Electrólisis del agua** *(eCapítulo 8.3)* generalmente no es un proceso favorable económicamente. **(a)** Calcule la entalpía de la reacción de electrólisis por mol de agua. **(b)** ¿Cuál es el cambio de entalpía correspondiente a la formación de un volumen total de 0,50 L de gas en condiciones estándar, STP?

77. Aproximadamente el 40% del hidrógeno utilizado en los procesos industriales procede del refinado del petróleo. En la animación sobre **Hidrogenación-reacción superficial** *(eCapítulo 8.5)*, se muestra un ejemplo de una etapa del refinado. **(a)** ¿Qué papel juega la superficie del metal en esta reacción? **(b)** En algunos estudios experimentales, se utiliza el deuterio (D_2) en lugar del hidrógeno. ¿Cuál sería el producto de una reacción de etileno con deuterio?

9 Los electrones en los átomos

Contenido



Esta imagen de tres neuronas, los objetos de color gris azulado, ha sido obtenida con un microscopio electrónico basado en las propiedades ondulatorias de los electrones, propiedades que se discuten en este capítulo.

A finales del siglo XIX, algunos observadores del panorama científico pensaron que había llegado el momento de cerrar los libros de física. Con los conocimientos acumulados en los dos o tres siglos anteriores, lo que quedaba era aplicar estos conocimientos de física, física clásica, a campos como la química y la biología.

Sólo quedaban algunos problemas fundamentales por explicar, como ciertos detalles de la emisión de la luz y un fenómeno conocido como el efecto fotoeléctrico. Pero la solución de estos problemas, más que marcar un final, señaló el comienzo de una nueva época dorada de la física. Estos problemas se resolvieron mediante una nueva y atrevida propuesta, la teoría cuántica, que abrió un camino científico de dimensiones épicas. En este capítulo veremos que la física clásica no es adecuada para explicar los fenómenos a nivel atómico y molecular, sólo la teoría cuántica es capaz de hacerlo.

El aspecto de la mecánica cuántica que se va a resaltar es la descripción de los electrones a través de características conocidas, como los números cuánticos y los orbitales electrónicos. El modelo de estructura atómica que se desarrolla aquí nos ayudará a explicar muchos de los temas discutidos en los capítulos siguientes: las tendencias periódicas en las propiedades físicas y químicas de los elementos, el enlace químico y las fuerzas intermoleculares.

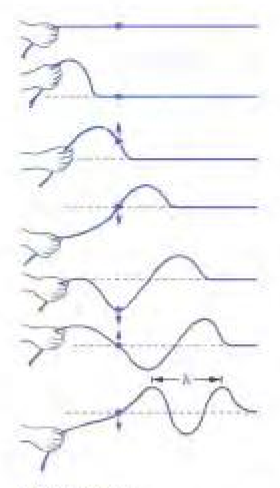
9.1 Radiación electromagnética

El tema principal de este capítulo es la estructura electrónica de los átomos. Podemos conocer el comportamiento de los electrones en los átomos estudiando las interacciones de la radiación electromagnética con la materia. Empezaremos con información fundamental sobre la radiación electromagnética y en las siguientes secciones consideraremos las conexiones entre la radiación electromagnética y la estructura atómica. Probablemente, el mejor método para introducir la materia de este capítulo es considerar dos niveles. Concentrarse primero en las ideas básicas relativas a la estructura atómica, muchas de las cuales están ilustradas en los ejemplos del texto y, al mismo tiempo, observar algunos detalles que se presentan en los apartados *¿Está preguntándose...?*, y en parte de las Secciones 9.6, 9.8 y 9.10.

Las ondas en el agua, las ondas de sonido y las ondas sísmicas (que producen terremotos), son diferentes a la radiación electromagnética, ya que requieren un medio material para su transmisión. ▶

La radiación electromagnética es una forma de transmisión de energía en la que los campos eléctricos y magnéticos se propagan por ondas a través del espacio vacío (el vacío) o a través de un medio como el vidrio. Una **onda** es una perturbación que transmite energía a través de un medio. Cualquiera que se haya sentado en un bote pequeño sobre una gran masa de agua ha experimentado un movimiento ondulatorio. La onda se mueve por la superficie del agua y la perturbación hace subir y bajar al bote. Aunque las ondas en el agua pueden resultarnos más familiares, vamos a utilizar un ejemplo más sencillo, una onda viajando en una cuerda, para ilustrar algunas ideas importantes y la terminología sobre ondas.

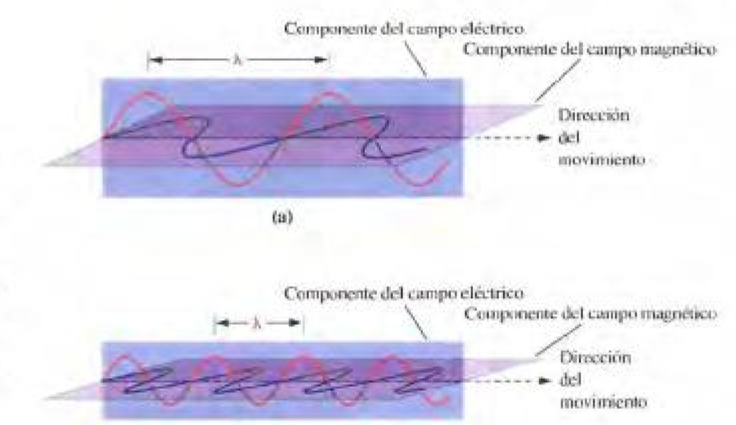
Imagine que ata el extremo de una cuerda larga al tirador de una puerta y sujeta el otro extremo con su mano (*véase* la Figura 9.1). Además, imagine que ha coloreado un pequeño segmento de la cuerda con tinta roja. Al mover la mano arriba y abajo se produce un movimiento de onda en la cuerda. La onda viaja a lo largo de la cuerda pero el segmento coloreado sólo se mueve arriba y abajo. En relación a la línea central (línea discontinua en la Figura 9.1), la onda contiene *crestas*, o puntos altos, donde la cuerda está a la distancia mayor por encima de la línea central, y *valles*, o puntos bajos, donde la cuerda está a la distancia mayor por debajo de la línea central. La altura máxima de la onda por encima de la línea central o la máxima profundidad por debajo, se denomina *amplitud*. La distancia entre los máximos de dos crestas sucesivas, o los mínimos de dos valles, se denomina **longitud de onda**, y se designa con la letra griega lambda, λ.



▲ **FIGURA 9.1**
El movimiento ondulatorio más sencillo: una onda a través de una cuerda
Como resultado del movimiento hacia arriba y hacia abajo de la mano, las ondas pasan a lo largo de la longitud de la cuerda de izquierda a derecha moviéndose en una dimensión. Se indica la longitud de onda, λ, que es la distancia entre dos crestas sucesivas.

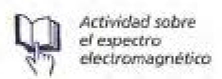
La longitud de onda es una característica importante en una onda. Otra de sus características, la **frecuencia**, designada por la letra griega nu ν, es el número de crestas o valles que pasan por un punto dado por unidad de tiempo. La unidad de frecuencia es tiempo^{-1}, normalmente s^{-1} (por segundo) y significa el número de sucesos o ciclos por segundo. El producto de la longitud de una onda (λ) y la frecuencia (ν) indica el desplazamiento del frente de ondas en la unidad de tiempo; es decir, la *velocidad* de la onda. Así, si la longitud de onda en la Figura 9.1, fuera 0,5 m y la frecuencia 3 s^{-1}, que significa tres movimientos de mano completos de arriba abajo por segundo, la velocidad de la onda sería $0{,}5\ m \times 3\ s^{-1} = 1{,}5\ m/s$.

No se puede ver realmente una onda electromagnética de la misma forma que vemos una onda sobre la cuerda, pero se puede representar la onda como en la Figura 9.2. Como muestra la figura, la componente de la radiación asociada con el campo magnético se encuentra en un plano perpendicular al de la componente del campo eléctrico. Un campo eléctrico es la región alrededor de una partícula cargada eléctricamente. Se puede detectar la presencia de un campo eléctrico midiendo la fuerza ejercida



▶ **FIGURA 9.2**
Ondas electromagnéticas
Este esquema de dos ondas electromagnéticas diferentes muestra la propagación de los campos oscilantes, eléctrico y magnético, perpendiculares entre sí. Para una onda dada, las longitudes de onda, frecuencias y amplitudes de los campos eléctrico y magnético componentes son idénticas. Si estas imágenes tienen lugar en el mismo instante de tiempo, podemos decir que (**a**) representa la onda con longitud de onda *más larga* y frecuencia *más bajo*, y (**b**) representa la onda con longitud de onda *más corta* y frecuencia *más alta*.

sobre un objeto cargado eléctricamente que se encuentre dentro del campo. Un campo magnético se encuentra en los alrededores de un imán. De acuerdo con la teoría propuesta por James Clerk Maxwell (1831-1879) en 1865, la radiación electromagnética, una propagación de campos eléctrico y magnético, se produce por aceleración de una partícula cargada eléctricamente, una partícula cargada que cambia de velocidad. Las ondas de radio, por ejemplo, son una forma de radiación electromagnética producida por oscilaciones, fluctuaciones de la corriente eléctrica en un circuito eléctrico especialmente diseñado. En la luz visible, otra forma de radiación electromagnética, las partículas cargadas que se aceleran son los electrones que se encuentran en los átomos o moléculas.



Frecuencia, longitud de onda y velocidad de la radiación electromagnética

La unidad SI para la frecuencia es el **hercio (Hz)**, s^{-1}, y la unidad SI fundamental para la longitud de onda es el metro (m). Sin embargo, debido a que muchos tipos de radiación electromagnética tienen longitudes de onda muy cortas, también se utilizan unidades más pequeñas, incluyendo las que se muestran a continuación. El angstrom, llamado así por el físico sueco Anders Ångström (1814-1874), no es una unidad SI.

1 centímetro (cm) $= 1 \times 10^{-2}$ m

1 micrómetro (μm) $= 1 \times 10^{-6}$ m

1 nanómetro (nm) $= 1 \times 10^{-9}$ m $= 1 \times 10^{-7}$ cm $= 10$ Å

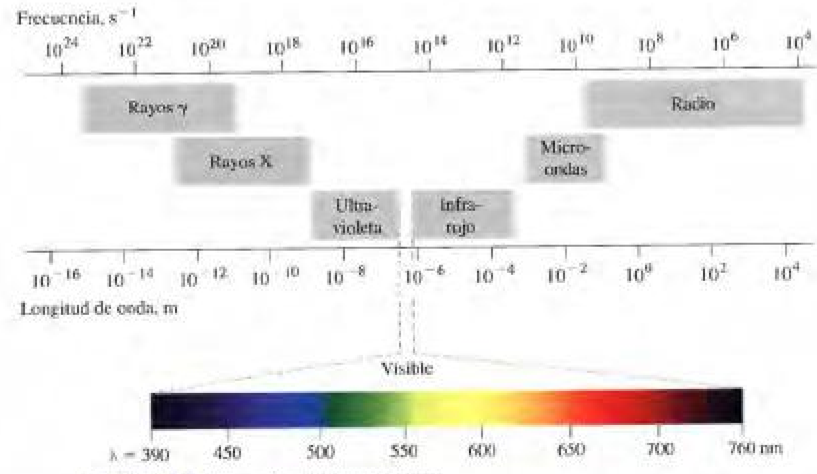
1 picómetro (pm) $= 1 \times 10^{-12}$ m $= 1 \times 10^{-10}$ cm $= 10^{-2}$ Å

1 angstrom (Å) $= 1 \times 10^{-10}$ m $= 1 \times 10^{-8}$ cm $= 100$ pm

▶ La velocidad de la luz se redondea normalmente a $3{,}00 \times 10^{8}$ m s^{-1}.

Una característica de la radiación electromagnética es su velocidad *constante* de $2{,}997925 \times 10^{8}$ m s^{-1} en el vacío, a menudo denominada *velocidad de la luz*. La velocidad de la luz se representa por el símbolo *c*, y la relación entre esta velocidad, la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética es

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (9.1)$$



▲ **FIGURA 9.3 El espectro electromagnético**
La región visible, que se extiende desde el violeta a la longitud de onda más corta, hasta el rojo a la longitud de onda más larga, es sólamente una pequeña región del espectro completo. También se indican los intervalos aproximados de longitud de onda y frecuencia de otros tipos de radiación electromagnética.



La Figura 9.3 indica el amplio intervalo de posibles longitudes de onda y frecuencias para algunos tipos de radiación electromagnética comunes, e ilustra este hecho importante: la longitud de onda de la radiación electromagnética es más corta para frecuencias altas y más larga para frecuencias bajas. El Ejemplo 9.1 ilustra una aplicación de la Ecuación (9.1).

EJEMPLO 9.1

Relación entre la frecuencia y la longitud de onda en la radiación electromagnética. La mayor parte de la luz procedente de una lámpara de sodio tiene una longitud de onda de 589 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

Solución

Primero podemos convertir la longitud de onda de la luz de nanómetros a metros y después aplicar la Ecuación (9.1).

$$\lambda = 589 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 5{,}89 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$c = 2{,}998 \times 10^{8} \text{ m/s}$$

$$\nu = ?$$

Reordene la Ecuación (9.1) en la forma $\nu = c/\lambda$ y obtenga ν.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^{8} \text{m s}^{-1}}{5{,}89 \times 10^{-7} \text{ m}} = 5{,}09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 5{,}09 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Ejemplo práctico A: La luz que emiten los diodos rojos, LED (diodos emisores de luz) normalmente se observa en muchos dispositivos electrónicos. Un diodo rojo suele emitir luz de 690 nm de longitud de onda. ¿Cuál es la frecuencia de esta luz?

Ejemplo práctico B: Una emisora de radio FM emite en una frecuencia de 91,5 megahercios (MHz). ¿Cuál es la longitud de onda de estas ondas de radio, expresada en metros?

Una característica importante de las ondas electromagnéticas

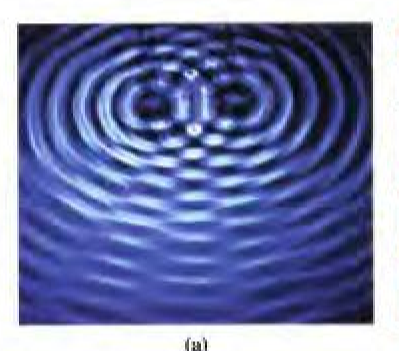
Las propiedades de la radiación electromagnética que utilizaremos más ampliamente son las que acabamos de introducir, amplitud, longitud de onda, frecuencia y velocidad. Hay otra característica esencial de la radiación que interviene en la discusión de la estructura atómica. A continuación introducimos esta característica.

Si lanzamos dos cantos rodados a un charco y caen muy cerca uno del otro, observamos ondas que parten de los puntos de impacto de los dos cantos. Los dos grupos de ondas interseccionan, y como podemos ver en la Figura 9.4a, hay lugares en donde las ondas desaparecen y lugares donde persisten creando un patrón de entrecruzamiento característico. Cuando las ondas se encuentran coincidiendo en sus crestas (o en sus valles), las ondas se combinan formando las crestas más altas (o valles más profundos) en el agua. En este caso, se dice que las ondas están *en fase* y la suma de ondas se llama *interferencia constructiva* (*véase* la Figura 9.5a). Cuando las ondas se encuentran de modo que el máximo de una onda coincide con el valle de otra, las ondas se anulan y el agua queda plana (*véase* la Figura 9.5b). Se dice que estas ondas *no están en fase* y la anulación de las ondas se denomina *interferencia destructiva*.

RECUERDE ▶
que la interferencia destructiva se produce cuando las ondas tienen un desfase de una semi-longitud de onda. Si el desfase de las ondas es mayor o menor que esta semi-longitud, pero tampoco están completamente en fase, sólo se produce interferencia destructiva parcial.

Una ilustración habitual de interferencias que implique ondas electromagnéticas se puede ver en los colores del arco iris, que brilla en la superficie de un disco compacto (*véase* la Figura 9.4b). La luz blanca, como la luz del sol, contiene todos los colores del arco iris. Estos colores difieren en longitud de onda (y frecuencia) y cuando estas diferentes longitudes de onda componentes se reflejan fuera de los surcos estrechamente espaciados del CD, recorren distancias ligeramente diferentes. Esto crea diferencias de fase que dependen del ángulo con el que mantenemos al CD respecto a la fuente de luz. Las ondas de luz en el haz interfieren con el resto de las ondas, y para un ángulo dado entre la luz incidente y la reflejada, se cancelan todos los colores excepto uno. Las ondas de luz de este color interfieren constructivamente y se refuerzan unas a otras. Así, al cambiar el ángulo entre el CD y la fuente de luz, vemos diferentes colores. La dispersión de las diferentes longitudes de onda componentes de un haz de luz debida a la interferencia producida por reflexión en una superficie con surcos se llama **difracción**.

La difracción es un fenómeno que puede explicarse solamente como una propiedad ondulatoria. La interferencia y la difracción de las ondas de agua y las ondas electromagnéticas tienen la misma descripción física y matemática.

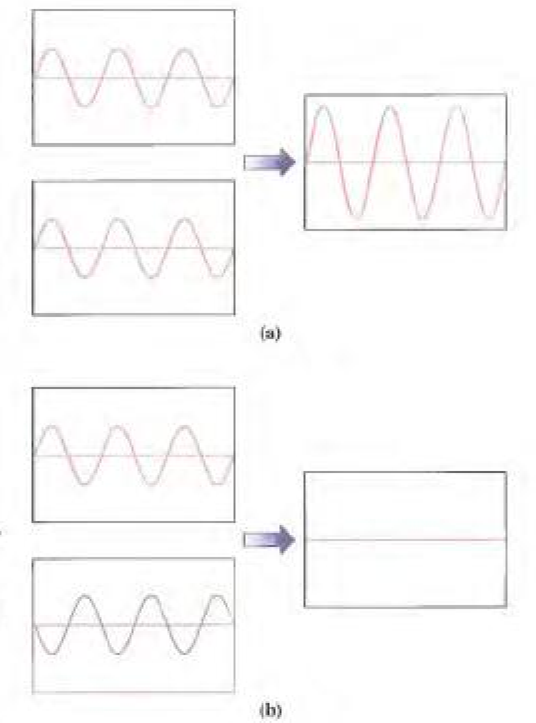


(a)



(b)

▲ FIGURA 9.4 **Ejemplos de interferencia**
(a) Piedras y ondas. (b) Reflexión de luz en un CD.



▶ **FIGURA 9.5**
Interferencia entre dos ondas de luz que solapan
(a) En la interferencia constructiva, los valles y las crestas están en la misma posición (en fase), lo que lleva a la suma de las dos ondas. **(b)** En la interferencia destructiva, los valles y las crestas están cambiados de posición (desfasados), produciendo la anulación de las dos ondas.



¿Está preguntándose...?

¿Qué sucede con la energía de una onda electromagnética cuando se produce la interferencia?

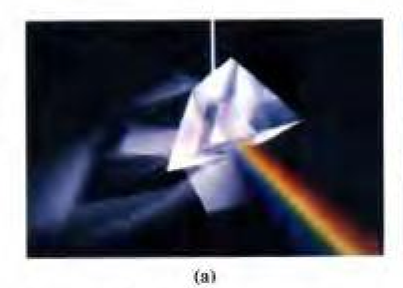
Como observamos en la Figura 9.2, la onda está constituida por campos eléctricos (E) y magnéticos (B) oscilantes. Las magnitudes de E y B oscilan continuamente o cambian de positivo a negativo. Estos campos oscilantes crean una fuerza electromagnética oscilante. Una partícula cargada interaccionará con la fuerza electromagnética y oscilará hacia atrás y hacia delante con cambios de velocidad constantes. La velocidad variable proporciona a la partícula una energía cinética cambiante que es proporcional al cuadrado de la velocidad (es decir, $e_k = \frac{1}{2}mu^2$). En consecuencia, la energía de una onda depende no sólo de los valores de E y B, sino de la suma de sus cuadrados, es decir, de $E^2 + B^2$. La energía también está relacionada con la *intensidad* (I) de la onda, una magnitud, que está relacionada a su vez con el *cuadrado* de la amplitud de la onda. Suponga que la amplitud de la onda vale 1. Entonces, si un par de ondas está en fase o fuera de fase, la energía para cada onda es proporcional a $1^2 + 1^2 = 2$. La energía promedio del par de ondas también es proporcional a 2 [es decir, $(2 + 2)/2$]. En la interferencia constructiva, la amplitud será 2, de forma que la energía es proporcional a 4. En la interferencia destructiva, la amplitud es cero y la energía es cero. Observe sin embargo que el *promedio* entre las dos situaciones también es 2 [es decir, $(4 + 0)/2$], de forma que la energía se conserva, como debe ser.



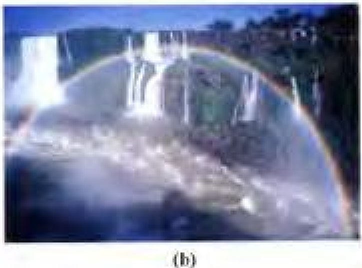
▲ FIGURA 9.6
Refracción de la luz
La luz es refractada (desviada) cuando pasa desde el aire al prisma de vidrio y de nuevo cuando emerge del prisma al aire. La fotografía muestra que la luz roja es la que menos se refracta y la azul la que más. La luz azul incide sobre el prisma con un ángulo tal que el haz sufre una reflexión interna antes de salir del prisma.

El espectro visible

La velocidad de la luz en cualquier medio es menor que en el vacío. La velocidad es diferente en cada medio. Como consecuencia, la luz es refractada o desviada cuando pasa de un medio a otro (*véase* la Figura 9.6). Además, aunque todas las ondas electromagnéticas tienen la misma velocidad en el vacío, las ondas de diferentes longitudes de onda tienen velocidades ligeramente diferentes en el aire o en otros medios. De esta forma, cuando un haz de luz blanca pasa a través de un medio transparente, las longitudes de onda contenidas en la luz blanca son refractadas de forma diferente. La luz es dispersada en una banda de colores, un *espectro*. En la Figura 9.7a, un haz de luz blanca, por ejemplo luz del sol, es dispersada por un prisma de vidrio en una banda continua de colores que corresponden a todas las longitudes de onda componentes desde el rojo al violeta. Este es el espectro visible que se muestra en la Figura 9.3 y que también se puede ver en un arco iris, donde el medio que dispersa la luz del sol son las gotitas de agua (*véase* la Figura 9.7b).



(a)



(b)

▲ FIGURA 9.7 **El espectro de la luz "blanca"**
(a) Dispersión de la luz a través de un prisma. Cuando la luz "blanca" pasa a través de un prisma de vidrio, la luz roja es la que menos se refracta y la luz violeta la que más. El resto de los colores del espectro visible se encuentran entre el rojo y el violeta. **(b)** Arco iris cerca de una catarata. Aquí, las gotitas de agua son el medio de la dispersión.

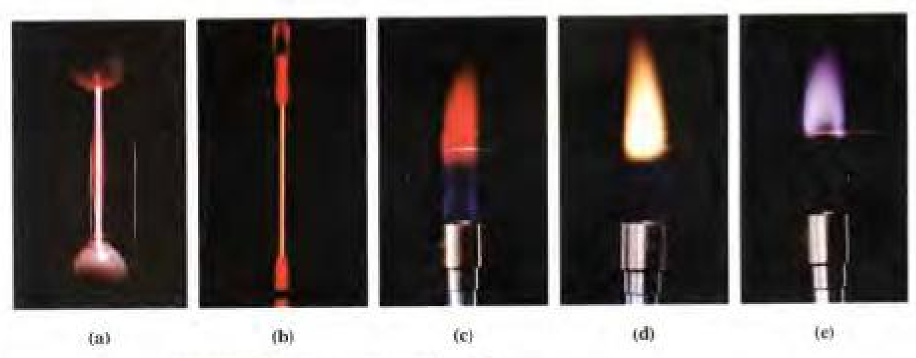
9.2 Espectros atómicos



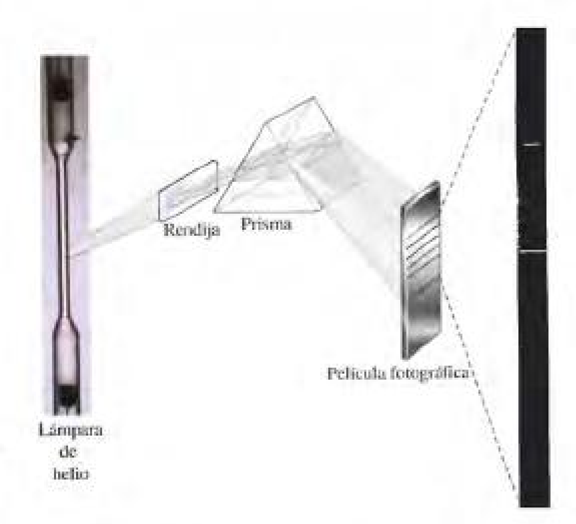
Película sobre el ensayo a la llama de metales

Se dice que el espectro visible de la Figura 9.7 es continuo porque la luz difractada está formada por un gran número de longitudes de onda. Si la fuente de un espectro emite luz con un número relativamente pequeño de longitudes de onda, se observará un espectro *discontinuo*. Por ejemplo, si la fuente de luz es una descarga eléctrica a través de un gas, sólo se ven ciertos colores en el espectro, como muestra la Figura 9.8a-b. O bien, si la fuente de luz es una llama de gas en la que se ha introducido un compuesto iónico, la llama puede adquirir un color indicativo del ion metálico presente (*véase* la Figura 9.8c-d-e). En estos casos los espectros consisten en un número limitado de longitudes de onda que se observan como líneas coloreadas con espacios oscuros entre ellas. Estos espectros *discontinuos* se llaman **espectros atómicos** o espectros de **líneas**.

En la Figura 9.9 se ilustra la obtención del espectro de líneas del helio. La fuente de luz es una lámpara que contiene gas helio a baja presión. Cuando pasa una descarga eléctrica a través de la lámpara, los átomos de helio absorben energía que luego emiten en forma de luz. La luz se hace pasar a través de una rendija estrecha y después se dispersa mediante un prisma. Los distintos colores que componen la luz se detectan y registran en una película fotográfica. Cada longitud de onda componente aparece como una imagen de la rendija, una línea estrecha. En total hay seis líneas en el espectro de helio que pueden verse a simple vista.



▲ **FIGURA 9.8 Fuentes de emisión de luz**
Luz emitida por una descarga eléctrica a través de **(a)** gas hidrógeno y **(b)** gas helio. Luz emitida cuando se excitan a la llama compuestos de los metales alcalinos: **(c)** litio, **(d)** sodio y **(e)** potasio.



▶ **FIGURA 9.9**
El espectro atómico, o espectro de líneas, del helio
Esquema de un *espectrógrafo* en el que fotografían las líneas espectrales. Si la observación se hace a simple vista, el dispositivo se denomina *espectroscopio*. Si se miden las posiciones y la intensidad de las líneas y se registran por otros medios, diferentes a los visuales o fotográficos, el término generalmente usado es *espectrómetro*.

▶ Bunsen diseñó un mechero de gas especial para sus estudios espectroscópicos. Este mechero, es el mechero Bunsen común en los laboratorios, que produce muy poca radiación de fondo que interfiera con las observaciones espectrales.

Cada elemento tiene su propio espectro de líneas característico, una especie de huella dactilar atómica. Robert Bunsen (1811-1899) y Gustav Kirchhoff (1824-1887) desarrollaron el primer espectroscopio y lo utilizaron para identificar elementos. En 1860, descubrieron un nuevo elemento y lo llamaron cesio (en latín, *caesius* significa azul cielo) debido a las líneas azules características de su espectro. En 1861 descubrieron el rubidio de forma parecida (en latín, *rubidius*, significa el rojo más oscuro). Y otro elemento más, que caracterizaron por su espectro único fue el helio (en griego, *helios*, significa el sol). Su espectro se observó durante el eclipse solar de 1868, pero el helio no se aisló en la Tierra hasta 27 años más tarde.

El espectro atómico del hidrógeno ha sido uno de los espectros atómicos más extensamente estudiados. La luz de una lámpara de hidrógeno se ve de color púrpura rojizo (*véase* la Figura 9.8a). La longitud de onda principal de esta luz es la luz roja de 656,3 nm.



▲ FIGURA 9.10 **Un espectro de líneas: la serie de Balmer para los átomos de hidrógeno**
Las cuatro líneas que se muestran son las únicas visibles a simple vista. Además, en la región ultravioleta (UV) se encuentran otras líneas más próximas entre sí.

Sin embargo, en el espectro visible del hidrógeno atómico aparecen otras tres líneas: una línea azul verdosa a 486,1 nm, una línea violeta a 434,0 nm, y otra línea violeta a 410,1 nm. El espectro atómico visible del hidrógeno se muestra en la Figura 9-10. En 1885, Johann Balmer, dedujo aparentemente mediante la técnica de prueba y error, una fórmula para las longitudes de onda de estas líneas espectrales. La ecuación de Balmer escrita en la forma propuesta por Johannes Rydberg es,

$$\nu = 3{,}2881 \times 10^{15}\ s^{-1}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{9.2}$$



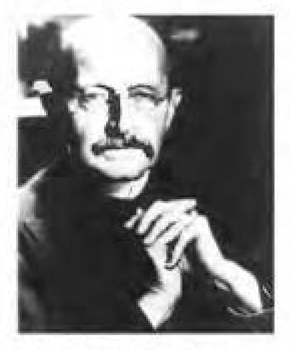
▲ Emisión de luz por el hierro fundido.

En esta ecuación ν (es la frecuencia de una línea espectral y n debe ser un número *entero mayor que dos*. Si se sustituye en la ecuación $n = 3$, se obtiene la frecuencia de la línea roja. Si se hace $n = 4$, se obtiene la frecuencia de la línea azul verdosa, y así sucesivamente.

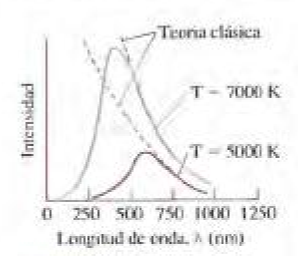
Como los espectros atómicos están formados únicamente por un número limitado de líneas con longitudes de onda bien definidas, proporcionan una gran oportunidad para conocer las estructuras de los átomos. Por ejemplo, este hecho sugiere que solamente hay un limitado número de valores de la energía que son capaces de excitar los átomos gaseosos. Sin embargo la física clásica (siglo XIX) no era capaz de proporcionar una explicación a los espectros atómicos. La clave de este enigma se encuentra en un gran hallazgo de la ciencia moderna, la teoría cuántica.

9.3 Teoría cuántica

Se sabe que los objetos calientes emiten luz de diferentes colores, desde el rojo oscuro de un elemento calefactor en un horno eléctrico, al blanco brillante del filamento de una bombilla eléctrica. La luz emitida por un objeto radiante caliente puede ser dispersada por un prisma produciendo un espectro de color *continuo*. Como puede verse en la Figura 9.11, la intensidad de la luz varía ligeramente con la longitud de onda, con un máximo a una cierta longitud de onda determinada por la temperatura de la fuente. Como en el caso de los espectros atómicos, la física clásica no podía proporcionar una completa explicación de la emisión de luz por los sólidos calientes, conocida como *radiación del cuerpo negro*. La teoría clásica predice que la intensidad de la radiación emitida debería aumentar indefinidamente, como indican las líneas discontinuas en la Figura 9.11. En 1900, Max Planck (1858-1947), para explicar que la intensidad no aumente indefinidamente, hizo una propuesta revolucionaria: *la energía, como la materia, es discontinua.* Esta es la diferencia esencial entre la física clásica de la época de Planck y la nueva teoría cuántica que él propuso: la física clásica no limita la cantidad de energía que un sistema puede tener, mientras que la teoría cuántica limita esta energía a un conjunto discreto de valores específicos. La *diferencia* entre dos de las energías permitidas de un sistema también tiene un valor específico, llamado un **cuanto** de energía. Esto significa que cuando la energía aumenta de un valor permitido al siguiente, aumenta en un incremento pequeño o cuanto. Podemos hacernos una idea sobre el cuanto de energía: la relación entre un cuanto y la energía total de un sistema es similar a la relación que existe entre un átomo sencillo y una muestra completa de materia.



▲ **Max Planck (1858-1947)**



▲ FIGURA 9.11
Espectro de la radiación emitida por un cuerpo caliente
Un objeto que se calienta al rojo proporciona un espectro que presenta un máximo alrededor de 675 nm, mientras que un objeto que se calienta al rojo blanco presenta un espectro que tiene intensidades comparables para todas las longitudes de onda en la región visible. El sol tiene una temperatura como cuerpo negro emisor de aproximadamente 5750 K. Los objetos emiten radiación a *todas* las temperaturas, no sólo a temperaturas elevadas. Por ejemplo, la radiación infrarroja emitida por los objetos los hace visibles en la oscuridad mediante gafas de visión nocturna.

El modelo que Planck utilizó para la emisión de radiación electromagnética fue el de un grupo de átomos en la superficie de un objeto caliente oscilando juntos con la misma frecuencia. La hipótesis de Planck fue que el grupo de átomos, el oscilador, debe tener una energía que se corresponde con a la ecuación

$$\epsilon = nh\nu$$

donde ϵ es la energía, n es un número entero positivo, ν es la frecuencia del oscilador y h es una constante que tubo que determinarse experimentalmente. Utilizando su teoría y datos experimentales para la distribución de frecuencias con la temperatura, Planck estableció el siguiente valor para la constante $\boldsymbol{h}$. Ahora se denomina **constante de Planck** y tiene el valor

$$h = 6{,}62607 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$$

El postulado de Planck puede enunciarse de una forma más general: la energía de un cuanto de radiación electromagnética es proporcional a la frecuencia de la radiación, cuanto más alta es la frecuencia, mayor es la energía. Esto se resume en lo que conocemos como la ecuación de Planck

$$E = h\nu \tag{9.3}$$

La existencia de niveles de energía separados es un concepto difícil de aceptar porque es contrario a todas las experiencias con sistemas físicos macroscópicos. Por este motivo, no es sorprendente que los científicos, incluyendo al mismo Planck, fueran inicialmente escépticos a las hipótesis cuánticas. Fue una teoría diseñada para explicar la emisión de los cuerpos negros y no pudo ser aceptada realmente como un principio general hasta que fue comprobada en otras aplicaciones.

La hipótesis cuántica sólo adquirió el estatus de una nueva gran teoría científica después de ser aplicada con éxito a otros fenómenos distintos a la radiación del cuerpo negro. El primero de estos éxitos llegó en 1905 con la explicación cuántica de Albert Einstein del efecto fotoeléctrico.



¿Está preguntándose...?

¿Cómo justifican las ideas de Planck que la intensidad de la radiación del cuerpo negro decaiga a frecuencias altas?

Planck tenía conocimiento del trabajo de Ludwig Boltzmann, que había obtenido, junto con James Maxwell, una ecuación para justificar la distribución de velocidades moleculares. Boltzmann había demostrado que la probabilidad relativa de encontrar una molécula con una determinada velocidad estaba relacionada con su energía mediante la siguiente expresión.

$$\text{probabilidad relativa} \propto e^{-\frac{\text{energía cinética}}{k_B T}}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. También se puede observar que la curva de intensidad frente a la longitud de onda en la Figura 9.11 presenta una gran semejanza con la distribución de velocidades moleculares en la Figura 6.17. Planck supuso que las energías de la sustancia oscilante que emite la radiación del cuerpo negro estaban distribuidas de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. Es decir, la probabilidad relativa de que un oscilador tenga la energía $nh\nu$ es proporcional a $e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$, donde n es un número entero, 1, 2, 3,... Así, esta expresión muestra que la probabilidad de tener un oscilador con una frecuencia alta es menor que tenerlo con frecuencias más bajas, puesto que cuando ν aumenta, $e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$, disminuye. La hipótesis de no tener valores continuos de energía en los osciladores que constituyen la fuente de emisión de luz conduce a un excelente acuerdo entre teoría y experimento.

El efecto fotoeléctrico

En 1888, Heinrich Hertz descubrió que cuando la luz choca con la superficie de ciertos metales, se emiten electrones. Este fenómeno se denomina **efecto fotoeléctrico** y sus características más sobresalientes son:

- la emisión de electrones sólamente ocurre cuando la frecuencia de la luz incidente excede un valor umbral determinado (ν_0). Además, cuando se cumple esta condición, se puede observar que
- el número de electrones emitido depende de la *intensidad* de la radiación incidente, pero
- las energías cinéticas de los electrones emitidos dependen de la *frecuencia* de la luz.

Estas observaciones, especialmente la dependencia con la frecuencia, no pudieron explicarse mediante la teoría ondulatoria clásica. Sin embargo, Albert Einstein demostró que era exactamente lo que debería esperarse con una interpretación corpuscular de la radiación. En 1905, Einstein propuso que la radiación electromagnética tiene propiedades corpusculares y que las "partículas" de luz, denominadas posteriormente **fotones** por G. N. Lewis, tienen una energía característica dada por la ecuación de Planck, $E = h\nu$.

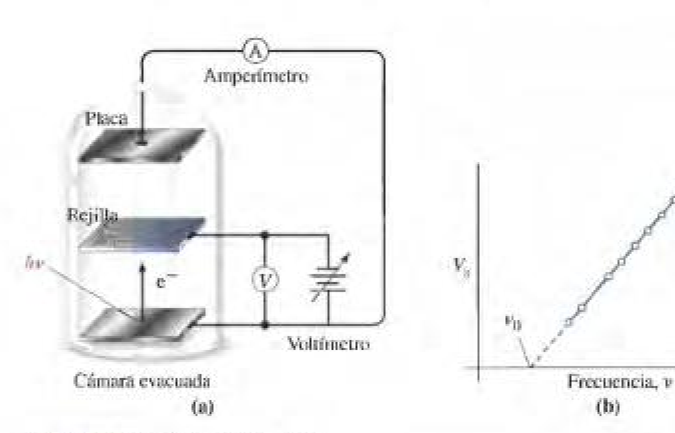
▶ Para escapar de una superficie fotoeléctrica, un electrón debe hacerlo con la energía procedente de una sola colisión de un fotón. El electrón no puede acumular la energía procedente de varios choques.

En el modelo corpuscular, un fotón de energía $h\nu$ golpea a un electrón que absorbe la energía del fotón. Si la energía del fotón $h\nu$ es mayor que la energía de unión del electrón a la superficie, una magnitud conocida como *función trabajo,* se libera un fotoelectrón. Así, la luz de menor frecuencia que produce el efecto fotoeléctrico es la frecuencia umbral y cualquier energía superior a la función trabajo aparece como energía cinética en los fotoelectrones emitidos.

En la siguiente discusión, basada en el experimento mostrado en la Figura 9.12, veremos cómo se determinan la frecuencia umbral y la función trabajo. También veremos que el efecto fotoeléctrico proporciona una determinación independiente de la constante de Planck, h.

En la Figura 9.12 se hace incidir la luz sobre un trozo de metal en un recinto en el que se ha hecho el vacío. Los electrones emitidos por el metal, fotoelectrones, se des-

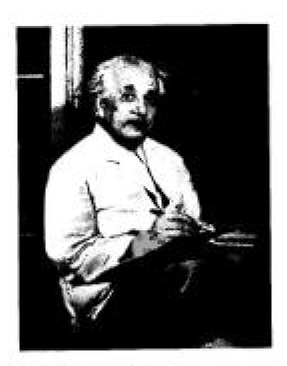




▲ FIGURA 9.12 **El efecto fotoeléctrico**
(a) Diagrama esquemático del aparato utilizado para medidas del efecto fotoeléctrico. **(b)** El potencial de frenado de los fotoelectrones en función de la frecuencia de la radiación incidente. El potencial de frenado (V_s) se representa frente a la frecuencia de la radiación incidente. La frecuencia umbral, ν_0, del metal se obtiene por extrapolación.

plazan hacia la placa superior y completan un circuito eléctrico dispuesto para medir la intensidad fotoelectrónica mediante un amperímetro. A partir de la magnitud de esta intensidad, se puede determinar la velocidad con la que son emitidos los electrones. Se conecta un segundo circuito para medir la velocidad de los fotoelectrones y, a partir de este valor, su energía cinética. En este circuito se mantiene una diferencia de potencial (voltaje) entre el metal fotoeléctrico y un electrodo de rejilla abierta colocado por debajo de la placa superior. Para que fluya la corriente eléctrica, los electrones deben pasar a través de las aberturas de la rejilla hasta alcanzar la placa superior. El potencial negativo de la rejilla sirve para ralentizar la llegada de los electrones. Al aumentar la diferencia de potencial entre la rejilla y el metal emisor, se alcanza un punto en el que los fotoelectrones son detenidos antes de alcanzar la placa superior y la corriente cesa. La diferencia de potencial en este momento se denomina *potencial de frenado* V_s. Con el potencial de frenado, la energía cinética de los fotoelectrones se ha convertido en energía potencial expresada mediante la siguiente ecuación (en la que m, u y e son la masa, velocidad y carga de un electrón, respectivamente).

$$\frac{1}{2}mu^2 = eV_s$$



▲ **Albert Einstein**

Como resultado de experimentos del tipo que se acaba de describir, se encuentra que V_s es proporcional a la frecuencia de la luz incidente pero *independiente* de la intensidad de la luz. Además, si la frecuencia, ν, es inferior a la *frecuencia umbral*, ν_0, no se produce corriente fotoeléctrica, como se muestra en la Figura 9.12. A frecuencias mayores de ν_0, la ecuación empírica para el potencial de frenado es

$$V_s = k(\nu - \nu_0)$$

La constante k es independiente del metal utilizado pero ν_0 varía de un metal a otro. Aunque no hay relación entre V_s y la intensidad de la luz, la corriente fotoeléctrica *es* proporcional a la intensidad (I) de la luz.

La función trabajo es una magnitud trabajo, y por tanto de energía. Una forma de expresar esta magnitud es como el producto de la constante de Planck y la frecuencia umbral: $E = h\nu_0$. Otra forma es expresarla como el producto de la carga del electrón, e, y el potencial, V_0, que tiene que alcanzarse en el metal: $E = eV_0$. Así, *la frecuencia umbral* para el efecto fotoeléctrico viene dada por

$$\nu_0 = \frac{eV_0}{h}$$

Como la función trabajo (eV_0) es característica del metal utilizado en el experimento, ν_0 también es característica del metal, como se confirma experimentalmente.

Cuando un fotón de energía $h\nu$ choca con un electrón y éste supera la función trabajo eV_0, el electrón es liberado con la energía cinética $\left(\frac{1}{2}\right)mu^2$. De acuerdo con la ley de conservación de la energía, tenemos,

$$\frac{1}{2}mu^2 + eV_0 = h\nu$$

que da lugar a

$$eV_s = \frac{1}{2}mu^2 = h\nu - eV_0$$

que es idéntica a la ecuación determinada empíricamente para V_s con $k = h/e$ *cuando* $h\nu_0 = eV_0$. Experimentos precisos demostraron que la constante h tenía el mismo valor que el determinado por Planck para la radiación del cuerpo negro. Además, como el número de fotoelectrones aumenta con la intensidad de la luz, esto indica que hay que asociar la intensidad de la luz con el número de fotones que llega a un punto en la unidad de tiempo.

¿Está preguntándose...?

¿Cómo se manifiesta la energía de un fotón?

Empecemos con una importante relación, dada por Einstein, entre la masa y la velocidad de una partícula. Llamemos m_0 a la masa de una partícula cuando tanto la partícula como el dispositivo de medida se encuentran en reposo. Si volvemos a medir la masa cuando la partícula se mueve con una velocidad u, encontramos que su masa aumenta de acuerdo con la ecuación

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}$$

donde m es la masa de la partícula, denominada *masa relativista*, y c la velocidad de la luz. Para partículas que se mueven con velocidades menores del 90 por ciento de la velocidad de la luz, la masa relativista, (m), es esencialmente la misma que la masa en reposo, (m_0).

Hemos visto que la energía cinética de una partícula viene dada por

$$E_K = \frac{1}{2}mu^2$$

Sin embargo, como los fotones se mueven a la velocidad de la luz, su masa en reposo debe ser *cero* (en otro caso, su masa relativista m sería infinita). Entonces, ¿dónde está su energía?

Aunque los fotones tengan masa en reposo nula, poseen un momento que se define como la masa relativista por la velocidad de la partícula. La teoría de Einstein de la relatividad especial establece que la energía de una partícula y su momento ($p = mu$, *véase el* Apartado 6.7) están relacionados por la expresión

$$E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$$

donde m_0 es la masa en reposo de la partícula. Para fotones que se mueven a la velocidad de la luz c, la masa en reposo es cero. De aquí se deduce que,

$$E = pc = h\nu$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

Los fotones poseen un momento y este momento es el que se transfiere a un electrón durante una colisión. En todas las colisiones entre fotones y electrones el momento se conserva. Así se puede ver que los modelos ondulatorio y corpuscular están íntimamente relacionados. La energía de un fotón está relacionada con la frecuencia de la onda por la ecuación de Planck, y el momento del fotón está relacionado con la longitud de onda de la onda ¡por la ecuación que acabamos de obtener precisamente! Cuando un fotón colisiona con un electrón, transfiere el momento al electrón que se acelera y adquiere una nueva velocidad. La energía del fotón disminuye y como consecuencia, su longitud de onda aumenta. Este fenómeno, denominado efecto Compton, fue descubierto en 1923 y confirmó la naturaleza corpuscular de la luz.

Los fotones de luz y las reacciones químicas

En el Capítulo 8 vimos reacciones químicas inducidas por la luz, las reacciones *fotoquímicas*. En estas reacciones los fotones son "reactivos" y podemos indicarlos en las ecuaciones químicas por el símbolo $h\nu$. Así las reacciones en las que se produce el ozono a partir del oxígeno en la atmósfera pueden representarse por

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$$

$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M$$

La radiación necesaria en la primera reacción es radiación ultravioleta con longitud de onda menor que 242,4 nm. Los átomos O de la primera reacción se combinan con

O_2 para formar O_3. En la segunda reacción, es necesario un "tercer cuerpo", M, como $N_2(g)$ para eliminar el exceso de energía e impedir la disociación inmediata de las moléculas de O_3.

El Ejemplo 9.2 trata sobre las reacciones fotoquímicas en las que interviene el ozono. En este ejemplo vemos que el producto de la constante de Planck (h) y la frecuencia (ν) es la energía de un fotón de radiación electromagnética expresada en julios. Invariablemente, esta energía es únicamente una minúscula fracción de un julio. Suele ser útil trabajar con energías mucho mayores, como un mol de fotones, ($6{,}02214 \times 10^{23}$ fotones).

EJEMPLO 9.2

Utilización de la ecuación de Planck para calcular la energía de los fotones de luz. La radiación de longitud de onda 242,4 nm, es la longitud de onda más larga que produce la fotodisociación del O_2, ¿cuál es la energía de **(a)** un fotón y **(b)** un mol de fotones de esta radiación?

Solución

(a) Para utilizar la ecuación de Planck, necesitamos la frecuencia de la radiación. Podemos obtenerla a partir de la Ecuación (9.1), expresando la longitud de onda en metros.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{242{,}4 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1{,}237 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

La ecuación de Planck se escribe para *un* fotón de luz. Para resaltar este hecho, incluimos la unidad fotón^{-1}, en el valor de h.

$$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34} \times \frac{\text{J s}}{\text{fotón}} \times 1{,}237 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$
$$= 8{,}196 \times 10^{-19} \text{ J/fotón}$$

(b) Una vez que tenemos la energía por fotón, podemos multiplicarla por la constante de Avogadro para expresarlo en moles.

$$E = 8{,}196 \times 10^{-19} \text{ J/fotón} \times 6{,}022 \times 10^{23} \text{ fotones/mol}$$
$$= 4{,}936 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

(Esta cantidad de energía es suficiente para elevar 11,8 °C la temperatura de 10,0 L de agua.)

Ejemplo práctico A: La acción protectora del ozono en la atmósfera se debe a la absorción de la radiación UV por el ozono en el intervalo 230-290 nm de longitud de onda. ¿Cuál es la energía asociada con la radiación, expresada en kilojulios por mol, en este intervalo de longitudes de onda?

Ejemplo práctico B: La clorofila absorbe la luz con energías de $3{,}056 \times 10^{-19}$ J/fotón y $4{,}414 \times 10^{-19}$ J/fotón. ¿Qué color y frecuencia corresponden a estas absorciones?



▲ **Niels Bohr (1885-1962)** Además de su trabajo sobre el átomo de hidrógeno, Bohr dirigió el Instituto de Física Teórica en Copenhage, que se convirtió en un centro de referencia para los físicos teóricos en las décadas de 1920 y 1930.

9.4 El átomo de Bohr

El modelo del átomo nuclear de Rutherford (*véase* la Sección 2.3) no indica cómo se ordenan los electrones alrededor del núcleo de un átomo. De acuerdo con la física clásica, los electrones estacionarios cargados negativamente deberían ser atraídos por el núcleo cargado positivamente. Esto sugiere que los electrones en un átomo deben estar en movimiento como los planetas en órbitas alrededor del sol. Sin embargo, de nuevo de acuerdo con la física clásica, los electrones en órbitas deberían acelerarse continuamente y deberían radiar energía. Al perder energía, los electrones deberían acercarse al núcleo con un movimiento en espiral hasta juntarse con él. En 1913, Niels Bohr (1885-1962) resolvió este dilema utilizando la hipótesis cuántica de Planck. Con una

mezcla interesante de teoría clásica y cuántica. Bohr postuló que para un átomo de hidrógeno

1. El electrón se mueve en órbitas circulares alrededor del núcleo con el movimiento descrito por la física clásica.
2. El electrón sólo tiene un conjunto de órbitas permitidas, denominadas *estados estacionarios*. Las órbitas permitidas son aquellas en las que ciertas propiedades del electrón tienen determinados valores. Aunque la teoría clásica predice otra cosa, *mientras un electrón permanece en una órbita dada, su energía es constante y no emite energía*. La propiedad particular del electrón con sólo ciertos valores permitidos que conduce únicamente a un conjunto discreto de órbitas permitidas, se denomina *momento angular*. Sus valores posibles son $nh/2\pi$, donde n debe ser un número entero. Así, $n = 1$ para la primera órbita; $n = 2$ para la segunda órbita; y así sucesivamente.
3. Un electrón sólo puede pasar de una órbita permitida a otra. En estas transiciones están implicadas cantidades discretas y fijas de energía (cuantos) absorbida o emitida.

RECUERDE ▸ que el momento (p) es el producto de la masa y la velocidad de una partícula. Si la partícula posee un movimiento circular, entonces la partícula posee momento angular.

El modelo atómico del hidrógeno basado en estas ideas se describe en la Figura 9.13. Los estados permitidos para el electrón se numeran, $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ y así sucesivamente. Estos números *enteros* se denominan **números cuánticos**.

La teoría de Bohr predice los radios de las órbitas permitidas en un átomo de hidrógeno.

$$r_n = n^2 a_0, \quad \text{donde } n = 1, 2, 3, \ldots \quad \text{y} \quad a_0 = 0{,}53 \text{ Å } (53 \text{ pm}) \tag{9.4}$$

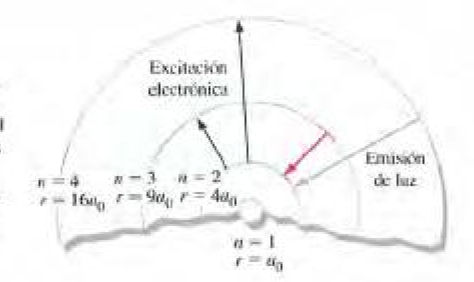
La teoría también nos permite calcular las velocidades del electrón en estas órbitas, y lo que es más importante, la energía. Por convenio, cuando el electrón está separado del núcleo se dice que está en el *cero* de energía. Cuando un electrón libre es atraído por el núcleo y confinado en una órbita n, la energía del electrón se hace negativa, y su valor desciende a



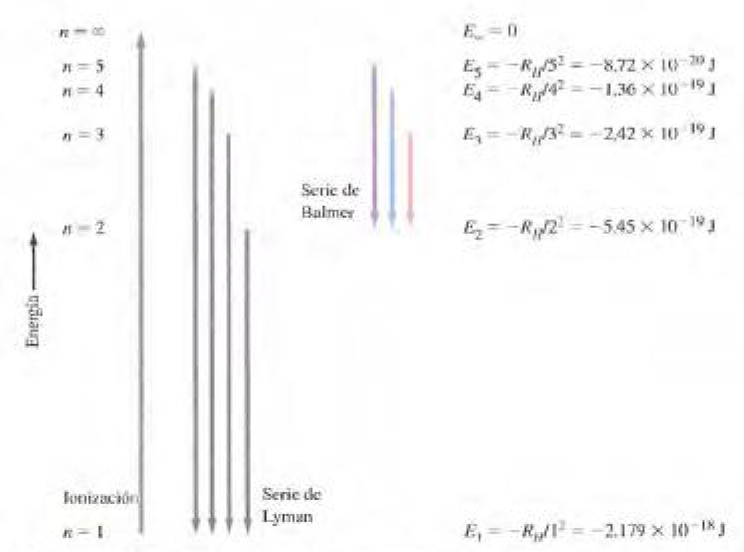
$$E_n = \frac{-R_H}{n^2} \tag{9.5}$$

R_H es una constante numérica con un valor de $2{,}179 \times 10^{-18}$ J.

Con la Expresión (9.5) podemos calcular las energías de los estados de energía permitidos, o *niveles de energía*, del átomo de hidrógeno. Estos niveles se representan esquemáticamente en la Figura 9.14. Esta representación se llama **diagrama de niveles de energía**. El Ejemplo 9.3 muestra cómo puede utilizarse el modelo de Bohr para predecir si ciertos niveles de energía son posibles (permitidos) o imposibles (no permitidos).



▸ FIGURA 9.13
El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno
Este dibujo representa una parte del átomo de hidrógeno. El núcleo está en el centro y el electrón se encuentra en una de las órbitas discretas, $n = 1, 2, \ldots$ La excitación del átomo hace que el electrón pase a órbitas de número más alto, como se muestra mediante las flechas negras. Cuando el electrón cae a una órbita de número más bajo, se emite luz. Se muestran dos transiciones que producen líneas en la serie Balmer del espectro del hidrógeno, en los colores parecidos a los de estas líneas.



▲ FIGURA 9.14 **Diagrama de niveles de energía para el átomo de hidrógeno**
Si el electrón adquiere $2{,}179 \times 10^{-18}$ J de energía, se desplaza a la órbita $n = \infty$, y tiene lugar la ionización del átomo H (flecha negra). Cuando el electrón cae de las órbitas de número más alto a la órbita $n = 1$ emite energía en forma de luz ultravioleta que produce una serie espectral llamada serie de Lyman (líneas grises). Las transiciones electrónicas hasta la órbita $n = 2$ dan lugar a líneas en la serie Balmer (*véase* la Figura 9.10); aquí se muestran tres de las líneas (en color). Las transiciones hasta $n = 3$ dan lugar a líneas espectrales en el infrarrojo.

EJEMPLO 9.3

Significado de la cuantización de la energía. ¿Es probable que exista para el átomo de hidrógeno un nivel de energía, $E_n = -1{,}00 \times 10^{-20}$ J?

Solución

En realidad no se necesita hacer un cálculo detallado para deducir que la respuesta es que muy probablemente *no*. No es probable que un valor *al azar* corresponda a uno de los niveles de energía permitidos del conjunto único. Vamos a resolver la Ecuación (9.5), para obtener n^2, y después n.

$$n^2 = \frac{-R_H}{E_n}$$

$$= \frac{-2{,}179 \times 10^{-18}\ \text{J}}{-1{,}00 \times 10^{-20}\ \text{J}} = 2{,}179 \times 10^2 = 217{,}9$$

$$n = \sqrt{217{,}9} = 14{,}76$$

Como el valor de n no es un número entero, este no es un nivel de energía permitido para el átomo de hidrógeno.

Ejemplo práctico A: ¿Existe un nivel de energía para el átomo de hidrógeno, $E_n = -2{,}69 \times 10^{-20}$ J?

Ejemplo práctico B: ¿Es probable que una de las órbitas del electrón en el átomo de Bohr tenga un radio de 1,00 nm?

[*Sugerencia: véase* la Expresión (9.4).]

▶ Imagine una persona en una escalera subiendo escalones (excitación) o bajando escalones (emisión). La persona debe apoyarse en un escalón, los niveles intermedios no están disponibles.

▶ Observe la semejanza de esta ecuación con la Ecuación de Balmer (9.2). Además de desarrollar una teoría de la estructura atómica para justificar el modelo atómico de Rutherford, Bohr buscó una explicación teórica de la ecuación de Balmer.

Normalmente el electrón en un átomo de hidrógeno se encuentra en la órbita más próxima al núcleo ($n = 1$). Esta es la energía permitida más baja, o el **estado fundamental**. Cuando el electrón adquiere un cuanto de energía pasa a un nivel más alto ($n = 2, 3, \ldots$) y el átomo se encuentra en un **estado excitado.** Cuando el electrón cae desde una órbita de número alto a otra de número más bajo, se emite una cantidad determinada de energía, que es la diferencia entre la energía de los dos niveles. Podemos utilizar la Ecuación (9.5) para obtener una expresión de la *diferencia* de energía entre los dos niveles, donde n_f es el nivel final y n_i es el inicial.

$$\Delta E = E_f - E_i = \frac{-R_H}{n_f^2} - \frac{-R_H}{n_i^2} = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = 2{,}179 \times 10^{-18}\,\text{J}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \qquad (9.6)$$

La energía del fotón, bien sea absorbido o emitido, se calcula de acuerdo con la ecuación de Planck,

$$\Delta E = h\nu$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles de energía implicados en la transición electrónica.

En el Ejemplo (9.4) utilizamos la Ecuación (9.6) para calcular las líneas del espectro de emisión del hidrógeno. Como las diferencias entre los niveles de energía están limitadas en número, también están limitadas las energías de los fotones emitidos. Por tanto, sólo se observan ciertas longitudes de onda, o frecuencias, en las líneas espectrales.

EJEMPLO 9.4

Cálculo de la longitud de onda de una línea en el espectro del hidrógeno. Determine la longitud de onda de la línea de la serie Balmer del hidrógeno correspondiente a la transición desde $n = 5$ a $n = 2$.

Solución

Los datos concretos para la Ecuación (9.6) son $n_i = 5$ y $n_f = 2$.

$$\Delta E = 2{,}179 \times 10^{-18}\,\text{J}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$= 2{,}179 \times 10^{-18} \times (0{,}04000 - 0{,}25000)$$

$$= -4{,}567 \times 10^{-19}\,\text{J}$$

El signo negativo de ΔE significa que se *emite* energía, tal como esperábamos. Esta cantidad de energía es emitida como un fotón puesto que la magnitud ΔE, la diferencia entre dos niveles de energía, es igual a la energía del fotón emitido. Podemos obtener la frecuencia del fotón a partir de la ecuación de Planck: $\Delta E = E_{\text{fotón}} = h\nu$, que ordenamos de la forma

$$\nu = \frac{E_{\text{fotón}}}{h} = \frac{4{,}576 \times 10^{-19}\,\text{J fotón}^{-1}}{6{,}626 \times 10^{-34}\,\text{J s fotón}^{-1}} = 6{,}906 \times 10^{14}\,\text{s}^{-1}$$

Finalmente, para calcular la longitud de onda de esta línea utilizamos la Ecuación (9.1).

$$\lambda = c/\nu = \frac{2{,}998 \times 10^{8}\,\text{m s}^{-1}}{6{,}906 \times 10^{14}\,\text{s}^{-1}} = 4{,}341 \times 10^{-7}\,\text{m} = 434{,}1\,\text{nm}$$

Observe la concordancia entre este resultado y los datos en la Figura 9.10

Ejemplo práctico A: Determine la longitud de onda de la luz *absorbida* en una transición electrónica de $n = 2$ a $n = 4$ en un átomo de hidrógeno.

Ejemplo práctico B: Utilice la Figura 9.14 y determine cuál es la transición que produce la línea de longitud de onda más larga en la serie de Lyman del espectro de hidrógeno. ¿Cuál es la longitud de onda de esta línea expresada en nanometros y en angstroms?

La teoria de Bohr y la espectroscopia

Como vimos en el Ejemplo 9.4, la teoría de Bohr proporciona un modelo para comprender los espectros de emisión de los átomos. Los espectros de emisión se obtienen cuando los átomos individuales de una colección de átomos, aproximadamente 10^{20}, se excitan a los estados excitados posibles del átomo. A continuación, los átomos se relajan a estados de energía más bajos emitiendo fotones de una frecuencia dada por

$$\nu_{\text{fotón}} = \frac{E_i - E_f}{h} \tag{9.7}$$

Así, la cuantización de los estados de energía de los átomos conduce a los espectros de líneas.

Previamente, en este capítulo, vimos cómo puede medirse el espectro de emisión de una muestra dispersando luz emitida mediante un prisma y determinando las longitudes de onda individuales de la luz. Podemos concebir una técnica alternativa en la que se hace pasar una radiación electromagnética como la luz blanca, a través de una muestra de átomos en sus estados fundamentales y después se analiza la luz emergente por medio de un prisma. Ahora observamos las frecuencias de luz a las que *absorben* los átomos. En la Figura 9.15 se ilustran los dos tipos de espectroscopias, de emisión y de absorción.

Para que tenga lugar la absorción de un fotón, la energía del fotón debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre los estados inicial y final, es decir,

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h} \tag{9.8}$$

Observe que cuanto más separados estén los niveles de energía, mas corta es la longitud de onda del fotón necesario para producir la transición.

También puede observarse que en la Ecuación (9.7) expresamos la diferencia de energía como $E_i - E_f$ mientras que en la Ecuación (9.8) escribimos $E_f - E_i$. Se hizo esto para indicar que la energía se conserva durante la absorción y emisión del fotón. Es decir, durante la emisión $E_f = E_i - h\nu$, de forma que $\nu = (E_i - E_f)/h$. Durante la absorción del fotón, $E_f = E_i + h\nu$, de forma que $\nu = (E_f - E_i)/h$.

Las técnicas espectroscópicas se han utilizado ampliamente en el estudio de la estructura de las moléculas. En el texto se describen otros tipos de espectroscopias disponibles para los químicos.

La teoria de Bohr y la energía de ionización del hidrógeno

El modelo atómico de Bohr nos ayuda a comprender la formación de los cationes. En el caso especial en el que la energía del fotón que interacciona con un átomo de hidrógeno es, precisamente, la necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental ($n = 1$), el electrón es liberado, el átomo ionizado y la energía del electrón libre es cero.

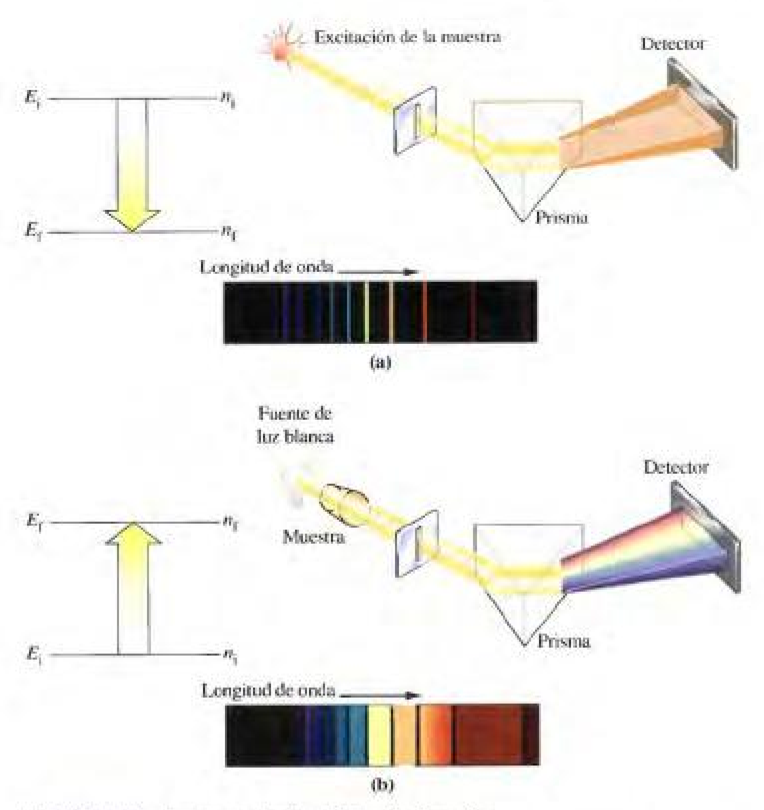
$$h\nu_{\text{fotón}} = E_i = -E_1$$

donde la cantidad E_i se denomina *energía de ionización* del átomo de hidrógeno. Si se sustituye $n_i = 1$ y $n_f = \infty$ en la expresión de Bohr para un electrón inicialmente en el estado fundamental de un átomo H, tenemos,

$$h\nu_{\text{fotón}} = E_i = -E_1 = \frac{R_H}{1^2} = R_H$$

En el Ejemplo 9.5 se aplican las ideas desarrolladas anteriormente sobre la ionización de los átomos y adaptamos estas ideas a otro aspecto del modelo de Bohr: el modelo también funciona para especies semejantes al hidrógeno, como los iones He^+ y Li^{2+}, que tienen sólamente un electrón. Para estas especies, la carga nuclear, número atómico, aparece en la expresión de la energía de los niveles. Es decir,

$$E_n = \frac{-Z^2 R_H}{n^2} \tag{9.9}$$



▲ FIGURA 9.15 **Espectroscopia de emisión y de absorción**
(a) Espectroscopia de emisión. Se observan líneas intensas sobre el fondo oscuro de la placa fotográfica. **(b)** Espectroscopia de absorción. Se observan líneas oscuras sobre el fondo luminoso de la placa fotográfica.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué un fotón de luz no es reemitido inmediatamente después de haber sido absorbido?

Esto sería realmente posible, puesto que para cualquier par determinado de niveles de energía, está implicada exactamente la misma cantidad de energía, tanto si el fotón es absorbido como si es emitido. Sin embargo, no sucede con frecuencia porque el estado excitado de un átomo tiene un tiempo de vida limitado y durante este tiempo de vida el átomo puede sufrir colisiones con otros átomos en la muestra. Recuerde que incluso un gas a baja presión contiene un número muy grande de átomos. Durante todas estas colisiones la energía cedida al átomo por el fotón absorbido puede perderse como energía cinética, de forma que a través de una sucesión de tales pérdidas el átomo eventualmente vuelve al estado fundamental. De esta forma, hay una absorción neta de fotones.

EJEMPLO 9.5

Utilización del modelo de Bohr. Determine la energía cinética del electrón ionizado de un ion Li^{2+} en su estado fundamental utilizando un fotón de frecuencia $5{,}000 \times 10^{16}\ s^{-1}$.

Solución

Calculamos la energía del electrón en el ion Li^{2+} utilizando la Ecuación 9.9

$$E_1 = \frac{-3^2 \times 2{,}179 \times 10^{-18}\ J}{1^2} = -1{,}961 \times 10^{-17}\ J$$

La energía de un fotón de frecuencia $5{,}000 \times 10^{16}\ s^{-1}$ es

$$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34} \times \frac{J\ s}{\text{fotón}} \times 5{,}000 \times 10^{16}\ s^{-1} = 3{,}313 \times 10^{-17}\ J\ \text{fotón}^{-1}$$

La energía de ionización, la energía necesaria para arrancar un electrón es $E_I = -E_1 = 1{,}961 \times 10^{-17}\ J$. La energía extra del fotón es transferida como energía cinética al electrón. Así, la energía cinética del electrón es,

$$\text{energía cinética} = 3{,}313 \times 10^{-17}\ J - 1{,}961 \times 10^{-17}\ J = 1{,}352 \times 10^{-17}\ J$$

Ejemplo práctico A: Determine la longitud de onda de la luz *emitida* en una transición electrónica desde $n = 5$ a $n = 3$ en un ion Be^{3+}.

Ejemplo práctico B: La frecuencia de la transición de $n = 3$ a $n = 2$ para un ion hidrogenoide desconocido es 16 veces mayor que la del átomo de hidrógeno. ¿Cuál es la identidad del ion?

Limitaciones del modelo de Bohr

A pesar de los logros del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides, la teoría de Bohr tiene ciertas limitaciones. Desde un punto de vista experimental, la teoría no puede explicar los espectros de emisión de los átomos e iones con más de un electrón, a pesar de los numerosos intentos para conseguirlo. Además, la teoría no puede explicar el efecto de los campos magnéticos sobre los espectros de emisión. Desde un punto de vista básico, la teoría de Bohr es una mezcla complicada de física clásica y no clásica. Bohr comprendió que no hay base fundamental para el postulado del momento angular cuantizado para forzar a un electrón a situarse en una órbita circular. Enunció el postulado sólamente para que la teoría estuviera de acuerdo con el experimento.

La mecánica cuántica moderna sustituyó a la teoría de Bohr en 1926. La cuantización de la energía y el momento angular surgieron de los postulados de esta nueva teoría cuántica sin ser necesarias suposiciones adicionales. Sin embargo, las órbitas circulares de la teoría de Bohr no existen en la mecánica cuántica. La teoría de Bohr suministró el paradigma, desde la física clásica a la nueva física cuántica: el salto cuántico. No se debe subestimar su importancia como desarrollo científico. La nueva teoría cuántica se basa en las ideas que se muestran en la siguiente sección.

9.5 Dos ideas que condujeron a la mecánica cuántica

En la sección anterior examinamos algunos éxitos de la teoría de Bohr y señalamos su incapacidad para tratar los átomos multielectrónicos. Aproximadamente una década después del trabajo de Bohr sobre el hidrógeno, dos ideas clave propiciaron una nueva aproximación a la mecánica cuántica. En esta sección consideramos estas dos ideas, y en la próxima sección la mecánica ondulatoria, la nueva mecánica cuántica.



▲ **Louis de Broglie**
De Broglie concibió la dualidad onda-partícula de las partículas pequeñas mientras realizaba su doctorado. Fue galardonado con el Premio Nobel en física en el año 1929 por este trabajo.

Dualidad onda-partícula

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein sugirió que la luz tiene propiedades semejantes a las de las partículas y que está constituida por fotones. Sin embargo, otros fenómenos, como la dispersión de la luz por un prisma produciendo un espectro, se comprenden mejor en términos de la teoría ondulatoria de la luz. Por tanto, la luz parece tener una naturaleza *dual*.

En 1924, Louis de Broglie, considerando la naturaleza de la luz y de la materia, formuló una proposición sorprendente: *las partículas pequeñas de materia a veces pueden mostrar propiedades de ondas.* ¿Cómo llegó De Broglie a esta proposición? El conocía la famosa ecuación de Einstein

$$E = mc^2$$

donde m es la masa relativista del fotón y c es la velocidad de la luz. Combinó esta ecuación con la relación de Planck para la energía de un fotón $E = h\nu$, de la siguiente manera,

$$h\nu = mc^2$$

$$\frac{h\nu}{c} = mc = p$$

donde p es el momento del fotón. Utilizando $\nu\lambda = c$, tenemos,

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Para aplicar esta ecuación a una partícula material, como un electrón, De Broglie sustituyó el momento p, por su equivalente, el producto de la masa de la partícula, m, y su velocidad, u. Cuando se hace esto, se llega a la famosa relación de De Broglie.

RECUERDE ▸ que en la Ecuación (9.10) la longitud de onda está en metros, la masa en kilogramos y la velocidad en metros por segundo. La constante de Planck debe expresarse también en unidades de masa, longitud y tiempo. Esto requiere sustituir la unidad julio por las unidades equivalentes kg m^2 s^{-2}.

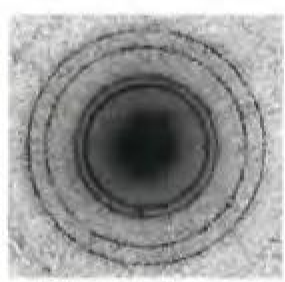
$$\lambda = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{mu} \qquad (9.10)$$

De Broglie denominó "ondas de materia" a las ondas asociadas con las partículas materiales. Si las ondas de materia existen para las partículas pequeñas, entonces los haces de partículas, como los haces de electrones, deberían mostrar propiedades características de ondas, como la difracción (*véase* la página 301). Si la distancia entre los objetos que dispersan las ondas es aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación, se produce la difracción y se observa un patrón de interferencias. Por ejemplo, los rayos X son fotones muy energéticos con una longitud de onda asociada de aproximadamente 1 Å (100 pm). Los rayos X son dispersados por la disposición regular de los átomos en el aluminio metálico, donde la separación entre los átomos es aproximadamente 2 Å (200 pm), produciendo la imagen de difracción que se muestra en la página 318.

En 1927, C. J. Davisson y L. H. Germer procedentes de los EE.UU. mostraron que un haz de electrones lentos es difractado por un cristal de níquel. En este mismo año, en un experimento semejante, G. P. Thomson, procedente de Escocia, dirigió un haz de electrones hacia una hoja metálica fina y obtuvo la misma imagen de difracción que con rayos X de la misma longitud de onda, como la imagen de difracción de electrones por una hoja de aluminio que se muestra en la página 318.

Thomson y Davisson compartieron el Premio Nobel de física en 1937 por sus experimentos de difracción de electrones. George P. Thomson fue el hijo de J. J. Thomson, quien había ganado el Premio Nobel de física en 1906 por su descubrimiento del electrón. Es interesante observar que Thomson padre demostró que el electrón es una partícula y Thomson hijo demostró que el electrón es una onda. Padre e hijo conjuntamente demostraron la dualidad onda-partícula del electrón.





▶ Difracción de rayos X por una hoja metálica (izquierda). Difracción de electrones por una hoja metálica, que confirman las propiedades de onda de los electrones (derecha).

EJEMPLO 9.6

Cálculo de la longitud de onda asociada a un haz de partículas. ¿Cuál es la longitud de onda asociada a los electrones que se mueven a una velocidad que es la décima parte de la velocidad de la luz?

Solución

La masa del electrón expresada en kilogramos es $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg (*véase* la Tabla 2.1). La velocidad del electrón es $v = 0{,}100 \times c = 0{,}100 \times 3{,}00 \times 10^{8}\ \text{m s}^{-1} = 3{,}00 \times 10^{7}\ \text{m s}^{-1}$. La constante de Planck $h = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s} = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}\ \text{s} = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}$. Sustituyendo estos datos en la Ecuación (9.10), obtenemos

$$\lambda = \frac{6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}}{(9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(3{,}00 \times 10^{7}\ \text{m s}^{-1})}$$

$$= 2{,}42 \times 10^{-11}\ \text{m} = 24{,}2\ \text{pm}$$

Ejemplo práctico A: Suponiendo que Superman tuviera una masa de 91 kg, ¿cuál es la longitud de onda asociada con él si se mueve a una velocidad igual a la quinta parte de la velocidad de la luz?

Ejemplo práctico B: ¿A qué velocidad debe acelerarse un haz de protones para poseer una longitud de onda de De Broglie de 10,0 pm? Obtenga la masa del protón a partir de la Tabla 2.1.



▲ **Werner Heisenberg (1901-1976)**
Heisenberg, además del enunciado del principio de incertidumbre por el que ganó el Premio Nobel de física en 1932, también desarrolló una descripción matemática del átomo de hidrógeno que dio los mismos resultados que la ecuación de Schrödinger (véase la Sección 9.6). En la foto, Heisenberg a la izquierda, cenando con Niels Bohr.

La longitud de onda calculada en el Ejemplo 9.6: 24,2 pm es aproximadamente la mitad del radio de la primera órbita de Bohr de un átomo de hidrógeno. Solamente es importante la dualidad onda-partícula cuando las longitudes de onda son comparables a las dimensiones atómicas o nucleares. Este concepto tiene poco significado cuando se aplica a objetos grandes, macroscópicos, como pelotas y automóviles, porque sus longitudes de onda son demasiado pequeñas para medirlas. Para estos objetos macroscópicos, son adecuadas las leyes de la física clásica.

El principio de incertidumbre

Las leyes de la física clásica nos permiten hacer predicciones precisas. Por ejemplo, podemos *calcular* el punto exacto en el que aterrizará un cohete después de lanzarlo. Cuanto mayor es la precisión con la que medimos las variables que afectan a la trayectoria del cohete (recorrido), más exacto será nuestro cálculo (predicción). En efecto, no hay límite en la exactitud que podemos alcanzar. En la física clásica nada se deja al azar, el comportamiento físico puede predecirse con certeza.

Durante la década de 1920, Niels Bohr y Werner Heisenberg consideraron experimentos hipotéticos para establecer con qué precisión se puede determinar el comportamiento de las partículas subatómicas. Las dos variables que deben medirse son la posición de la partícula (x) y su momento ($p = mu$). Concluyeron que *siempre* debe haber incertidumbres

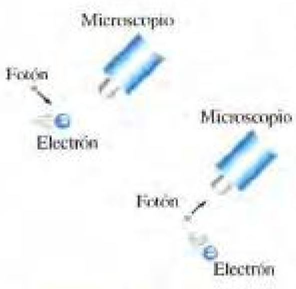
en la medida, de modo que el producto de la incertidumbre en la posición, Δx, por la incertidumbre en el momento, Δp, es

$$\Delta x\, \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \tag{9.11}$$

▶ El principio de incertidumbre no es fácil de aceptar para la mayoría de la gente. Einstein dedicó mucho tiempo, desde mediados de la década 1920-1930 hasta su muerte en 1955, intentando refutarlo sin éxito.

Esta expresión corresponde al **principio de incertidumbre de Heisenberg** y significa que no podemos medir la posición y el momento simultáneamente con precisión. Si diseñamos un experimento para conocer la posición de una partícula con precisión, no podemos medir su momento con precisión y viceversa. En términos más simples, si conocemos con precisión dónde se encuentra una partícula, no podemos saber con precisión de dónde ha llegado o a dónde va. Si conocemos con precisión cómo se está moviendo una partícula, no podemos conocer también con precisión dónde está. En el mundo subatómico las cosas deben ser siempre "nebulosas". ¿Por qué debe ser así?

Suponga que queremos estudiar un electrón en un átomo de hidrógeno mirándolo con un microscopio. ¿Qué clase de microscopio debería ser? La partícula más pequeña que podemos ver con un microscopio tiene aproximadamente las mismas dimensiones que la longitud de onda utilizada para iluminarla. Vamos a intentar deducir la energía de la radiación electromagnética necesaria para ver un electrón y el efecto que tendría sobre el electrón que estamos intentando observar.



▲ FIGURA 9.16
El principio de incertidumbre
Un fotón de luz choca con un electrón y es reflejado (izquierda). En la colisión el fotón transfiere el momento al electrón. El fotón reflejado se ve a través del microscopio pero el electrón está fuera del enfoque (derecha). Su posición exacta no puede determinarse.

El radio de la primera órbita de Bohr en un átomo de hidrógeno es de 53 pm, y el diámetro del átomo es aproximadamente 100 pm (10^{-10} m). Los electrones son mucho más pequeños que los átomos en los que se encuentran. Suponemos un diámetro de aproximadamente 10^{-14} m para un electrón. La luz de esta longitud de onda tendría una frecuencia de $3 \times 10^{22}\ s^{-1}$ ($\nu = c/\lambda$) y una energía por fotón de 2×10^{-11} J ($E = h\nu$). Pero en la Figura 9.14 podemos ver que esta energía es muy superior a $2{,}179 \times 10^{-18}$ J, el valor requerido para ionizar al electrón en un átomo de hidrógeno; es decir, separarlo completamente del núcleo atómico. Así, un fotón de esta energía no nos ayudaría a ver el electrón en el átomo, ¡arrancaría al electrón fuera del átomo! Justamente, intentando mirar al electrón, cambiaríamos drásticamente la situación, desde la de un electrón en un átomo de hidrógeno a la de un electrón libre del átomo. Esta situación se representa en la Figura 9.16. Por otro lado, al intentar ver y hacer medidas sobre una pelota de golf corriendo sobre el césped, podemos utilizar luz visible. La luz que posee una frecuencia aproximada de $5 \times 10^{14}\ s^{-1}$ tiene una energía de 3×10^{-19} J por fotón. Esta energía o incluso otra millones de veces mayor, es mucho menor que la energía cinética de la pelota; la luz no interfiere en absoluto con la medida. Aunque el principio de incertidumbre se puede aplicar a los objetos macroscópicos, en este caso conduce a incertidumbres insignificantes.

Una vez comprendido que el principio de incertidumbre es la consecuencia de la dualidad onda-partícula, se deduce que un error fundamental del modelo de Bohr fue restringir al electrón a una órbita en una dimensión, 1-D en el sentido que el electrón no puede salir de su órbita. Ahora estamos preparados para volver a ocuparnos de una descripción más moderna de los átomos.

EJEMPLO 9.7

Cálculo de la incertidumbre en la posición de un electrón. Puede demostrarse que un electrón sometido a 12 *eV* tiene una velocidad de $2{,}05 \times 10^{6}$ m/s. Suponiendo que la precisión (incertidumbre) de este valor es 1,5 por ciento, ¿con qué precisión podemos medir la posición del electrón de forma simultánea con la velocidad?

Solución

La masa del electrón, expresada en kilogramos, es $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg (*véase* la Tabla 2.1). El momento del electrón es

$$\begin{aligned} p = mu &= (9{,}11 \times 10^{-31}\ \text{kg})(2{,}05 \times 10^{6}\ \text{m/s}) \\ &= 1{,}87 \times 10^{-24}\ \text{kg m s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta p = (0{,}015) \times 1{,}87 \times 10^{-24}\ \text{kg m s}^{-1} = 2{,}80 \times 10^{-26}\ \text{kg m s}^{-1}$$

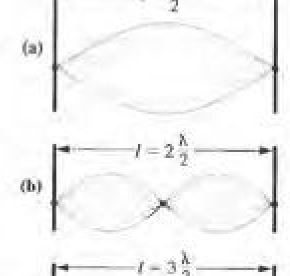
A partir de la Ecuación (9.11), la incertidumbre en la posición es

$$\Delta x = h/4\pi\,\Delta p = \frac{6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}}{4 \times 3{,}14 \times 2{,}80 \times 10^{-26}\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-1}} = 1{,}89 \times 10^{-9}\ \text{m} = 1890\ \text{pm}$$

que es aproximadamente 10 veces el diámetro atómico. Con esta medida del momento del electrón, sencillamente no existe manera de fijar su posición con ninguna precisión.

Ejemplo práctico A: Superman tiene una masa de 91 kg y se mueve con una velocidad igual a una quinta parte de la velocidad de la luz. Si esta velocidad se conoce con una precisión de 1,5 por ciento, ¿Cuál es la incertidumbre en su posición?

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la incertidumbre en la velocidad de un haz de protones cuya posición se conoce con la incertidumbre de 24 nm?



▲ FIGURA 9.17
Ondas estacionarias en una cuerda
Una cuerda puede ponerse en movimiento dando un tirón. Las líneas continuas azules señalan el límite de los desplazamientos de cada punto para cada onda estacionaria. Las relaciones entre la longitud de onda, la longitud de la cuerda y el número de nodos (puntos que no se desplazan) vienen dados por la Ecuación (9.12). Los nodos están marcados por puntos negros.

9.6 Mecánica ondulatoria

La relación de De Broglie sugiere que los electrones son ondas de materia y por tanto deben mostrar propiedades ondulatorias. Una consecuencia de esta dualidad onda-partícula es la precisión limitada en la determinación del momento y la posición de un electrón impuesto por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Entonces, ¿cómo se pueden ver los electrones en los átomos? Para contestar a esta pregunta, debemos empezar por identificar dos tipos de ondas.

Ondas estacionarias

En un océano, el viento produce ondas sobre la superficie cuyas crestas y valles viajan a grandes distancias y se llaman *ondas viajeras*. En la onda de la Figura 9.1 cada porción de una cuerda larga tiene un movimiento idéntico arriba y abajo. La onda transmite energía a lo largo de toda la cuerda. Otra forma alternativa de onda se puede ver en las vibraciones en una cuerda de guitarra, como se indica en la Figura 9.17. Los segmentos de la cuerda experimentan desplazamientos con el tiempo hacia arriba y hacia abajo y oscilan o vibran entre los límites definidos por las curvas azules. La característica importante de estas ondas es que las crestas y los valles de las ondas se producen en posiciones fijas y la amplitud de la onda en los extremos fijos es cero. Es de especial interés que la magnitud de las oscilaciones difiere de un punto a otro, a lo largo de la onda, incluyendo ciertos puntos llamados *nodos* que no sufren desplazamiento alguno. Una onda con estas características se denomina **onda estacionaria**.

Se podría decir que las longitudes de onda permitidas para las ondas estacionarias están cuantizadas. Su valor es igual a dos veces la longitud de la cuerda (L), dividido por un número entero (n), es decir,

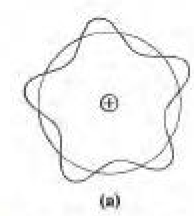
$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad \text{donde } n = 1, 2, 3, \ldots \text{ y el número total de nodos} = n + 1 \tag{9.12}$$

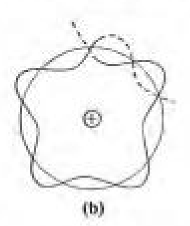
Una cuerda de guitarra representa una onda estacionaria en *una* dimensión como un electrón en una órbita de Bohr. Ahora se puede comprender porqué en la teoría de Bohr sólamente están permitidas un número definido de órbitas electrónicas (*véase* la Figura 9.18). Las órbitas monodimensionales de Bohr son también una seria limitación del modelo de Bohr: las ondas de materia de los electrones en el átomo de hidrógeno deben ser tridimensionales.

RECUERDE ▶ que un círculo es monodimensional en el sentido de que todos los puntos de la circunferencia están a la misma distancia del centro. Así, sólo se necesita un valor para definir el círculo; su radio.

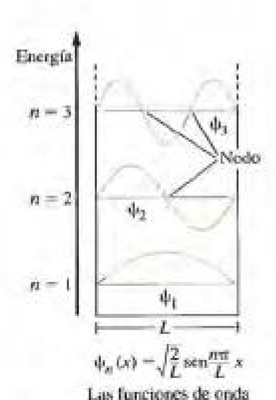
Ondas estacionarias, partículas cuánticas y funciones de onda

En 1927, Erwin Schrödinger un experto en la teoría de vibraciones y ondas estacionarias, sugirió que un electrón o cualquier otra partícula que posea propiedades de onda podría ser descrita mediante una ecuación matemática denominada **función de onda** y representada por la letra griega psi, ψ. La función de onda correspondería a una onda estacionaria dentro de los límites del sistema descrito. El sistema más sencillo para el que podemos escribir una función de onda es un sistema unidimensional; el de una partícula





▲ FIGURA 9.18 **El electrón como onda de materia**
Estos dibujos son secciones transversales en dos dimensiones de una onda tridimensional mucho más complicada. El modelo de onda en **(a)**, es una representación aceptable de una *onda estacionaria*. Tiene un número entero de longitudes de onda (cinco) alrededor del núcleo; las ondas sucesivas se refuerzan unas a otras. El modelo en **(b)** es de una onda inaceptable. El número de longitudes de onda no es un número entero y las ondas sucesivas tienden a anularse; es decir, la cresta de una parte de la onda solapa con un valle en otra parte y la onda se anula.



▲ FIGURA 9.19
Las ondas estacionarias de una partícula en una caja monodimensional
Se muestran las tres primeras funciones de onda y sus energías con respecto a la posición de la partícula dentro de la caja. La función de onda cambia de signo en los nodos.

confinada en una caja que se mueve en una única dirección. La función de onda para la denominada "partícula en una caja" se parece a las de una cuerda de guitarra (*véase* la Figura 9.17), pero ahora representan las ondas de materia de una partícula. Como la partícula está restringida a estar en la caja, las ondas también deben estar dentro de la caja, como se ilustra en la Figura 9.19.

Si la longitud de la caja es L y la partícula se mueve en la dirección x, *la ecuación para una onda estacionaria es una función seno.*

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

donde n es un número entero, llamado número cuántico, que identifica la función de onda.

Es razonable que esta función de onda sea la función seno. Una función seno posee el mismo movimiento hacia arriba y hacia abajo característico de las ondas. Para ilustrarlo, vamos a considerar el caso para $n = 2$.

Cuando			
	$x = 0$,	$\text{sen}\, 2\pi x/L = \text{sen}\, 0 = 0$,	y $\psi_n(x) = 0$
	$x = L/4$,	$\text{sen}\, 2\pi(L/4)/L = \text{sen}\, \pi/2 = 1$,	y $\psi_n(x) = (2/L)^{1/2}$
	$x = L/2$,	$\text{sen}\, 2\pi(L/2)/L = \text{sen}\, \pi = 0$,	y $\psi_n(x) = 0$
	$x = 3\,L/4$,	$\text{sen}\, 2\pi(3\,L/4)/L = \text{sen}\, 3\pi/2 = -1$,	y $\psi_n(x) = -(2/L)^{1/2}$
	$x = L$,	$\text{sen}\, 2\pi(L)/L = \text{sen}\, 2\pi = 0$,	y $\psi_n(x) = 0$

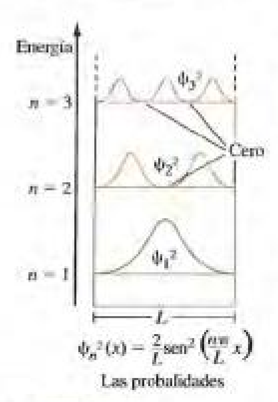
En un extremo de la caja ($x = 0$), tanto la función seno como la función de onda son cero. A un cuarto de la longitud de la caja ($x = L/4$), la función seno y la función de onda alcanzan sus valores máximos. En el punto medio de la caja, ambos son cero; la función de onda tiene un nodo. A tres cuartas partes de la longitud de la caja, ambas funciones alcanzan sus valores mínimos (cantidades negativas), y al final de la caja, ambas funciones son de nuevo cero.

¿Qué sentido podemos darle a la función de onda y al número cuántico? Primero consideramos el número cuántico, n. ¿Con qué podemos relacionarlo? La partícula que consideramos se mueve libremente (no actúa ninguna fuerza exterior) con una energía cinética dada por la expresión

$$E_k = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{m^2u^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

Ahora, para asociar esta energía cinética con una onda, podemos utilizar la relación de De Broglie ($\lambda = h/p$) para obtener

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$



▲ FIGURA 9.20
Probabilidades de una partícula en una caja monodimensional
Se muestran los cuadrados de las tres primeras funciones de onda y sus energías con respecto a la posición de la partícula dentro de la caja. No es posible encontrar la partícula en los puntos donde $\psi^2 = 0$.

Las longitudes de onda de la onda de materia deben cumplir las mismas condiciones de onda estacionaria que describimos anteriormente para las ondas estacionarias de una cuerda de guitarra (*véase* la Ecuación 9.12). Cuando sustituimos la longitud de onda de la onda de materia de la ecuación (9.12) en la ecuación de la energía de la onda, se obtiene lo siguiente

$$E_k = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m(2L/n)^2} = \frac{n^2h^2}{8\,mL^2}$$

Así vemos que la condición de onda estacionaria da lugar, de forma natural, a la cuantización de la energía de la onda y los valores permitidos vienen determinados por el valor del número cuántico n. Observe también que si disminuye el tamaño de la caja, la energía cinética de la partícula aumenta, y de acuerdo con el principio de incertidumbre, el conocimiento sobre el momento debe disminuir. Una observación final es que la energía de la partícula *no puede ser cero*. La energía más baja posible, correspondiente a $n = 1$, se denomina **energía residual**. Debido a que la energía no puede ser cero, la partícula no puede estar en reposo. Esta observación es consistente con el principio de incertidumbre debido a que tanto la posición como el momento no se pueden conocer con certeza y no hay incertidumbre sobre una partícula en reposo.

El modelo de la partícula en una caja nos ayuda a ver el origen de la cuantización de la energía, pero ¿cómo se interpreta el significado de la función de onda ψ? ¿Qué significan los valores positivos y negativos de la función de onda? Realmente, a diferencia de la trayectoria de una partícula clásica, la función de onda de una partícula no tiene significado físico. Se necesita un método diferente, sugerido por el físico alemán Max Born en 1926. Desde el punto de vista del electrón como partícula, tenemos un interés especial en la *probabilidad* de que el electrón esté en alguna posición particular; desde el punto de vista del electrón como onda, el interés se encuentra en la *densidad de carga electrónica*. En una onda clásica, como la luz visible, la amplitud de la onda corresponde a ψ, y la intensidad de la onda a ψ^2. Así, en la interpretación de Born de la función de onda, el valor de ψ^2 es la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño volumen de espacio, y la probabilidad total de encontrar el electrón en ese pequeño volumen es ψ^2 multiplicado por el volumen de interés.

Volvamos ahora a una partícula restringida a un recorrido unidimensional en el interior de una caja y consideremos las probabilidades de las funciones de onda, que se muestran en la Figura 9.20. Primero observe que incluso cuando la función de onda es negativa, la densidad de probabilidad es positiva; esto debe suceder en todos los casos. A continuación, observe la densidad de probabilidad para la función de onda correspondiente a $n = 1$. El valor más alto de ψ^2 está en el centro de la caja, es decir, es más probable que la partícula se encuentre en el centro. La densidad de probabilidad para el estado con $n = 2$ indica que probablemente la partícula se encuentre entre el centro de la caja y las paredes.

RECUERDE ► que la partícula muestra la dualidad onda-partícula haciendo que parezca inadecuada la pregunta sobre cómo pasa de un lado a otro del nodo, cuestión que sí es pertinente para la partícula *clásica*. Todo lo que sabemos es que se encuentra en el estado $n = 2$ y en algún lugar de la caja. Al hacer una medida, encontraremos la partícula ¡en un lado o en otro del nodo!

Una consideración final sobre el modelo de la partícula en una caja es su extensión a una caja en tres dimensiones. En este caso, la partícula se puede mover en las tres dimensiones, x, y, z, y la cuantización de la energía se describe mediante la siguiente expresión

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{L_x} + \frac{n_y^2}{L_y} + \frac{n_z^2}{L_z}\right]$$

donde hay un número cuántico para cada dimensión. Así, un sistema en tres dimensiones necesita tres números cuánticos. Con estas ideas sobre la partícula en la caja, podemos ahora discutir cómo se puede resolver el problema del átomo de hidrógeno en mecánica cuántica.

Funciones de onda del átomo de hidrógeno

En 1927, Schrödinger demostró que las funciones de onda de un sistema en la mecánica cuántica pueden obtenerse resolviendo una ecuación de ondas que desde entonces es co-

¿Está preguntándose...?

¿A qué se parece la ecuación de Schrödinger?

Si está familiarizado con el cálculo, reconocerá que la ecuación escrita a continuación es una ecuación diferencial. La solución de esta ecuación es la función de onda para un sistema. Específicamente, esta ecuación describe la onda estacionaria en una dimensión para nuestro sistema sencillo de una partícula en una caja.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\psi$$

Observe la forma de la ecuación: diferenciando la función de onda dos veces, obtenemos la función de onda multiplicada por una constante. Para obtener la ecuación de Schrödinger sustituimos la relación de De Broglie para la longitud de onda de una onda de materia.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{h}p\right)^2\psi$$

Finalmente, utilizamos la relación entre el momento y la energía cinética (*véase* página 321) para obtener

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E_k\psi$$

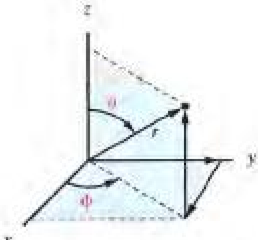
Ésta es la ecuación de Schrödinger para una partícula libre moviéndose en una dirección. Si la partícula está sujeta a una fuerza, $V(x)$, entonces tendremos

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E_{total}\psi$$

Extendiendo este tratamiento a tres dimensiones, obtenemos la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, donde conocemos la fuerza $V(r)$ que es $-Ze^2/r$, la fuerza atractiva entre el electrón y el núcleo.

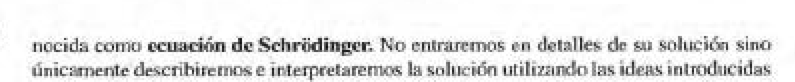
$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi$$

Esta es la ecuación que obtuvo Schrödinger, y para resolverla siguió una sugerencia de Eugene Wigner y utilizó coordenadas polares esféricas en lugar de las coordenadas cartesianas que se muestran aquí. Las soluciones se muestran en la Tabla 9.1.



Coordenadas polares esféricas
$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$
$x = r$ sen θ cos ϕ
$y = r$ sen θ sen ϕ
$z = r$ cos θ

▲ FIGURA 9.21
Relación entre las coordenadas polares esféricas y las coordenadas cartesianas
Las coordenadas x, y z se expresan en función de la distancia r y los ángulos θ y ϕ.



nocida como **ecuación de Schrödinger.** No entraremos en detalles de su solución sino únicamente describiremos e interpretaremos la solución utilizando las ideas introducidas en la discusión anterior.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno proporcionan las funciones de onda para el electrón en el átomo de hidrógeno. Estas funciones de onda se denominan **orbitales** para distinguirlas de las órbitas de la teoría de Bohr. La forma matemática de estos orbitales es más compleja que para la partícula en una caja, pero no obstante podemos interpretarlos si dificultades.

Las funciones de onda se analizan más fácilmente en función de las *tres* variables necesarias para definir un punto con respecto al núcleo. En el sistema habitual de coordenadas cartesianas, estas tres variables son las dimensiones x, y, z. En el sistema de coordenada esféricas, las dimensiones son, r, distancia desde el punto al núcleo, y los ángulos, θ (teta), y ϕ (fi), que describen la orientación de la línea de la distancia r con respecto a los ejes x, y, z (*véase* la Figura 9.21). Cualquiera de estos sistemas de coordenadas podría utilizarse para resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, si bien en el sistema de coordenadas cartesianas los orbitales implicarían las tres variables x, y, z en el sis-

tema polar esférico, los orbitales, pueden expresarse mediante la función R, que depende sólo de r y una segunda función Y que depende de θ y ϕ. Es decir,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\, Y(\theta, \phi)$$

La función $R(r)$ se denomina **función de onda radial** y la función $Y(\theta, \phi)$ se denomina **función de onda angular**. Cada orbital tiene tres números cuánticos que lo definen, puesto que el átomo de hidrógeno es un sistema tridimensional. El conjunto particular de números cuánticos proporciona una forma particular a las funciones $R(r)$ y $Y(\theta, \phi)$.

Las densidades de probabilidad y la distribución espacial de estas densidades pueden obtenerse a partir de la forma de estas funciones. Primero discutiremos los números cuánticos y los orbitales que definen y después la distribución de densidades de probabilidad asociadas con los orbitales.

9.7 Números cuánticos y orbitales de los electrones

En la sección anterior establecimos que al determinar los *tres* números cuánticos en una función de ondas (ψ) obtenemos un orbital. Aquí analizamos las combinaciones de números cuánticos que conducen a diferentes orbitales. Aunque primero necesitamos conocer algo más sobre la naturaleza de estos tres números cuánticos.

Asignación de los números cuánticos

Las relaciones siguientes que implican a los tres números cuánticos surgen de la solución de la ecuación de ondas de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. En esta solución los valores de los números cuánticos se fijan en el *orden establecido*.

El primer número que ha de fijarse es el número cuántico *principal*, n, que puede tener sólo un valor *entero, positivo, distinto de cero.*

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots \qquad (9.13)$$

El segundo es el número cuántico del *momento angular orbital*, ℓ, que puede ser *cero* o un *número entero positivo*, pero no mayor de $n - 1$ (donde n es el número cuántico principal).

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots, n - 1 \qquad (9.14)$$

El tercero es el número cuántico *magnético*, m_ℓ. Puede ser un número entero positivo o negativo, incluyendo el cero, que se encuentra en el intervalo $-\ell$ a $+\ell$ (donde ℓ es el número cuántico momento angular orbital).

$$m_\ell = -\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \ldots, \ell - 1, +\ell \qquad (9.15)$$

▶ Los químicos se refieren con frecuencia a los tres números cuánticos como "n", "ℓ" y "m_ℓ" en lugar de designarlos por el nombre.

EJEMPLO 9.8

Aplicación de las relaciones entre los números cuánticos. ¿Puede tener un orbital los siguientes números cuánticos, $n = 2$, $\ell = 2$ y $m_\ell = 2$?

Solución

No. El número cuántico ℓ no puede ser mayor que $n - 1$. Así, si $n = 2$, ℓ puede ser sólamente 0 ó 1. Si ℓ sólo puede ser 0 ó 1, m_ℓ no puede ser 2; m_ℓ debe ser 0 si $\ell = 0$ y puede ser -1, 0 ó $+1$, si $\ell = 1$.

Ejemplo práctico A: ¿Puede tener un orbital los números cuánticos $n = 3$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$?

Ejemplo práctico B: Para un orbital con $n = 3$ y $m_\ell = -1$, ¿cuál, o cuáles son, los posibles valores de ℓ?

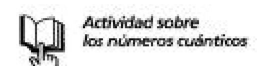
Capas y subcapas principales

Todos los orbitales con el mismo valor de n se encuentran en la misma **capa electrónica principal** o **nivel principal**, y todos los orbitales con los mismos valores de n y l están en la misma **subcapa** o **subnivel**.

Las capas electrónicas principales se numeran de acuerdo con el valor de n. La *primera* capa principal está formada por orbitales con $n = 1$; la *segunda* capa principal, por orbitales con $n = 2$; y así sucesivamente. El valor de n está relacionado con la energía y con la distancia más probable del electrón al núcleo. Cuanto mayor es el valor de n, mayor es la energía electrónica y más lejos está el electrón del núcleo, por término medio.

El número de subcapas que se encuentran en una capa electrónica principal es igual al número de valores permitidos para el número cuántico del momento angular orbital, l. En la primera capa principal, con $n = 1$, el único valor permitido para ℓ es 0, y hay una única capa. La segunda capa principal ($n = 2$), con los valores de ℓ permitidos 0 y 1, consiste en dos subcapas; la tercera capa principal ($n = 3$) tiene tres subcapas ($\ell = 0$, 1 y 2); y así sucesivamente. Dicho de otra manera, como hay n valores posibles para el número cuántico ℓ, es decir, 0, 1, 2, ... $(n - 1)$, el número de subcapas en una capa principal es igual al número cuántico principal. Así, hay una subcapa en la capa principal con $n = 1$, dos subcapas en la capa principal con $n = 2$, y así sucesivamente. El nombre dado a una subcapa, independientemente de la capa principal en la que se encuentre, depende del valor del número cuántico ℓ. Las primeras cuatro subcapas son

subcapa s	*subcapa p*	*subcapa d*	*subcapa f*
$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$



El número de orbitales en una subcapa es igual al número de valores permitidos de m_ℓ para un valor particular de ℓ. Recuerde que los valores permitidos de m_l son 0, ±1, ±2, …, $\pm\ell$, y puede verse que el número de orbitales en una subcapa es $2\ell + 1$. Los nombres de los orbitales son los mismos que los de las subcapas en las que aparecen.

orbitales s	*orbitales p*	*orbitales d*	*orbitales f*
$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
$m_\ell = 0$	$m_\ell = 0, \pm1$	$m_\ell = 0, \pm1, \pm2$	$m_\ell = 0, \pm1, \pm2, \pm3$
un orbital s en una subcapa s	tres orbitales p en una subcapa p	cinco orbitales d en una subcapa d	siete orbitales f en una subcapa f

Para designar la capa principal en la que se encuentra una subcapa u orbital dado, utilizamos una combinación de un número y una letra. El símbolo 1s designa la subcapa s, en la primera capa principal, pero 1s es también la designación para el orbital s en la primera capa principal. El símbolo 2p se utiliza para designar tanto la subcapa p de la segunda capa principal como cualquiera de los tres orbitales p en esta subcapa.

Las energías de los orbitales para un átomo de hidrógeno, expresadas en julios, vienen dadas mediante una ecuación de aspecto conocido

$$E_n = -2{,}178 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{n^2}\right)\text{ J}$$

▶ En la Sección 9.10 y en el Capítulo 25 veremos que las energías de los orbitales de los átomos multielectrónicos también dependen de los números cuánticos ℓ y m_ℓ.

que es la misma fórmula obtenida por Bohr. Las energías de los orbitales para un átomo de hidrógeno dependen únicamente del número cuántico principal, n. Esto significa que todas las subcapas dentro de una capa principal tienen la misma energía, como todos los orbitales dentro de una subcapa. Los orbitales en el mismo nivel de energía se dice que son **degenerados**. La Figura 9.22 muestra un diagrama de niveles de energía y la ordenación de las capas y subcapas para un átomo de hidrógeno.

Algunos de los puntos discutidos en los párrafos anteriores se ilustran en el Ejemplo 9.9.

Capa	$n = 3$		$3s$ –	$3p$ – – –	$3d$ – – – – –
	$n = 2$	E	$2s$ –	$2p$ – – –	
	$n = 1$		$1s$ –		
		Subcapa	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$

Cada subcapa contiene $(2l + 1)$ orbitales.

▲ **FIGURA 9.22 Capas y subcapas de un átomo de hidrógeno**
Los orbitales del átomo de hidrógeno están organizados en capas y subcapas.

EJEMPLO 9.9

Relación entre los números cuánticos y la notación de los orbitales. Escriba la notación del orbital correspondiente a los números cuánticos: $n = 4$, $\ell = 2$ y $m_\ell = 0$.

Solución

El número cuántico magnético, m_ℓ, no se refleja en la notación del orbital. El tipo de orbital viene determinado por el número cuántico ℓ. Como $\ell = 2$, el orbital es de tipo d. Como $n = 4$, la notación es $4d$.

Ejemplo práctico A: Escriba la notación de un orbital que corresponde a los números cuánticos: $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = 1$.

Ejemplo práctico B: Escriba todas las combinaciones de números cuánticos que definan los orbitales del átomo de hidrógeno con la misma energía que el orbital $3s$.

9.8 Interpretación y representación de los orbitales del átomo de hidrógeno

Nuestro próximo objetivo será describir las distribuciones de densidad de probabilidad en tres dimensiones obtenidas para los diferentes orbitales en el átomo de hidrógeno. Utilizando la interpretación de Born de las funciones de onda (*véase* la Sección 9.6), podemos representar las densidades de probabilidad de los orbitales del átomo de hidrógeno utilizando superficies que contienen la mayor parte de la probabilidad del electrón. Veremos que la densidad de probabilidad para cada tipo de orbital tiene su forma característica y, como todas las ondas, las densidades de probabilidad muestran nodos y diferentes comportamientos de fase.

A lo largo de esta discusión, recuerde que los orbitales son funciones de onda, es decir, soluciones matemáticas de la ecuación de ondas de Schrödinger. La función de ondas por sí misma no tiene significado físico; sin embargo, el cuadrado de la función de ondas, ψ^2, es una magnitud que interpretamos mediante su relación con las probabilidades. Las distribuciones de densidad de probabilidad basadas en ψ^2 son tridimensionales y son estas regiones tridimensionales a las que nos referimos cuando hablamos habitualmente de la forma de un orbital.

▶ En el Capítulo 12 descubriremos las aplicaciones importantes de la función de onda ψ como base para discutir el enlace entre átomos.

Al estudiar esta sección es importante que recuerde que aunque se ofrecerá alguna información cuantitativa de los orbitales, la idea principal es adquirir una amplia comprensión cualitativa. Esta comprensión cualitativa es la que puede aplicar en la discusión posterior sobre cómo los orbitales entran dentro de una descripción del enlace químico.

Las formas de la función de onda radial $R(r)$ y la función de onda angular, $Y(\theta, \phi)$ para un electrón, en átomos hidrogenoides se muestran en la Tabla 9.1. Lo primero que se ob-

TABLA 9.1 Las funciones de onda angular y radial de un átomo hidrogenoide

Parte angular $Y(\theta, \phi)$	Parte radial $R_{n,\ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$
	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-6\sigma+\sigma^2)e^{-\sigma/2}$
$Y(p_x) = \left(3/4\pi\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\cos\phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_y) = \left(3/4\pi\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\sigma)e^{-\sigma/2}$
$Y(d_z) = \left(3/4\pi\right)^{1/2} \cos\theta$	
$Y(d_{z^2}) = \left(5/16\pi\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(15/4\pi\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta\cos 2\phi$	
$Y(d_{xy}) = \left(15/4\pi\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta\operatorname{sen} 2\phi$	
$Y(d_{xz}) = \left(15/4\pi\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\cos\theta\cos\phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(15/4\pi\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\cos\theta\operatorname{sen}\phi$	
	$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$

serva es que la parte angular de la función de onda para un orbital s, $\left(\frac{1}{4}\pi\right)^{1/2}$, es siempre la misma, independientemente del número cuántico principal. A continuación, observe que las partes angulares de los orbitales p y d, también son independientes del número cuántico n. Por tanto, todos los orbitales de un determinado tipo (s, p, d, f,) tienen el mismo comportamiento angular. También observe que las ecuaciones en la Tabla 9.1 están escritas en forma general y que incluyen el número atómico Z, lo que significa que las ecuaciones se aplican a cualquier átomo con un electrón, es decir, a un átomo de hidrógeno o a un hidrogenoide. Finalmente, observe que el término σ que aparece en la tabla es igual a $2Zr/na_0$.

Para obtener la función de onda para un estado particular simplemente multiplicamos la parte radial por la parte angular. A continuación se ilustrará esto considerando los tres tipos fundamentales de orbitales.

Orbitales *s*

Para obtener una función de onda completa para el orbital 1*s* del hidrógeno, utilizamos $Z = 1$ y $n = 1$, y combinamos las funciones de onda angular y radial.

$$\psi(1s) = \frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{3/2}} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{(\pi a_0^3)}}$$

▶ ψ^2 (1*s*), es la densidad de probabilidad para un electrón 1*s* en *un* punto situado a una distancia *r* del núcleo. Igualmente importante es la distribución de densidad de probabilidad, que da la probabilidad total para *todos* los puntos a una distancia *r* del núcleo. En la Sección 9.10 veremos que esta distribución viene dada por $4\pi r^2\psi^2$.

El término a_0 tiene el mismo significado que en la teoría de Bohr; es el primer radio de Bohr, 53 pm. Elevando al cuadrado $\psi(1s)$ obtenemos una expresión para la densidad de probabilidad de encontrar un electrón 1*s* a una distancia *r* del núcleo en un átomo de hidrógeno.

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0}$$

En la parte superior de la Figura 9.23a se muestra ψ^2 para un orbital 1*s* en función de la distancia desde el núcleo a lo largo de una línea a través del núcleo. En la parte central de la Figura 9.23a el diagrama de puntos representa la distribución de las densidades de probabilidad electrónica en un plano con el núcleo en su centro. Debido a la existencia de una densidad de carga electrónica muy baja, a distancias grandes del núcleo no podemos representar el orbital 1*s* conteniendo toda la carga electrónica. En la parte inferior de la Figura 9.23a, está dibujada la esfera que contiene aproximadamente el 90 por ciento de la carga del electrón, o la región en la que existe el 90 por ciento de probabilidad de encontrar el electrón. Esta es la forma habitual de describir el orbital 1*s*.

Ahora vamos a considerar la función de ondas del orbital 2*s*.

$$\psi(2s) = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

La presencia de $r/2a_0$ en el término exponencial indica que cuando *r* aumenta, la función 2s disminuye en amplitud más lentamente que la función 1*s* (es decir, $r/2a_0$ es más pequeño que r/a_0). Esto significa que el electrón 2s tiende a estar más lejos del núcleo que el electrón 1*s*.

El factor $\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)$ en la función de ondas 2*s* controla el signo de la función. Para valores pequeños de *r*, r/a_0 es menor que 2 y la función de ondas es positiva, pero para valores grandes de *r*, r/a_0 es mayor que 2 y la función de ondas es negativa. Para $r = 2a_0$ el factor preexponencial es cero y la función de ondas se dice que tiene un *nodo radial*. Estos dos factores significan que la esfera de densidad de probabilidad de un orbital 2*s* es mayor que la de un orbital 1*s* y contiene una esfera de probabilidad cero debido al nodo radial. Para que un orbital de tipo 2*s* contenga el 90 por ciento de la probabilidad electrónica necesitamos una esfera mayor que para un 1*s*. Estas características se ilustran en la Figura 9.23, donde se comparan los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. Observe que el orbital 3*s* muestra dos nodos radiales y es mayor que los orbitales 2*s* y 3s. El aumento de número de nodos con la energía es característico de las ondas estacionarias con mucha energía. El aumento de número de nodos con la energía es característico de las ondas estacionarias con mucha energía. Ahora volvemos nuestra atención a los orbitales *p*.

Orbitales *p*

La parte radial de $\psi(2p)$ para un átomo de hidrógeno es

$$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} re^{-r/2a_0}$$

▶ Los nodos son los puntos en los que una función de onda cambia el signo. Sin embargo, aunque la función de onda 2*p* se haga cero para $r = 0$, y $r = \infty$, estos puntos no son verdaderos nodos porque la función de onda no cambia de signo en estos puntos. Estos puntos a veces se llaman nodos *triviales*.

Así, el orbital 2*p* no tiene nodos radiales, para valores finitos de *r*. A diferencia de los orbitales *s*, que no son cero para $r = 0$, los orbitales *p* desaparecen asintóticamente para $r = 0$. Esta diferencia tendrá una consecuencia importante cuando consideremos los átomos multielectrónicos.

A diferencia de la función angular del orbital 2*s*, la parte angular del orbital 2*p* no es una constante sino una función de θ y ϕ. Esto significa que la distribución de densidad de probabilidad de un orbital *p* no tiene simetría esférica; es decir, la distribución de densidad de probabilidad no tiene forma esférica. En la Tabla 9.1 se ve más fácilmente la forma funcional de la parte angular de la función de onda $2p_z$, ya que es proporcional a cos θ. Así, la función de onda $2p_z$ tiene un máximo angular a lo largo del eje *z* positivo, para $\theta = 0$

ψ^2_{1s} ψ^2_{2s} ψ^2_{3s}

r — r

← Distancia desde el núcleo →

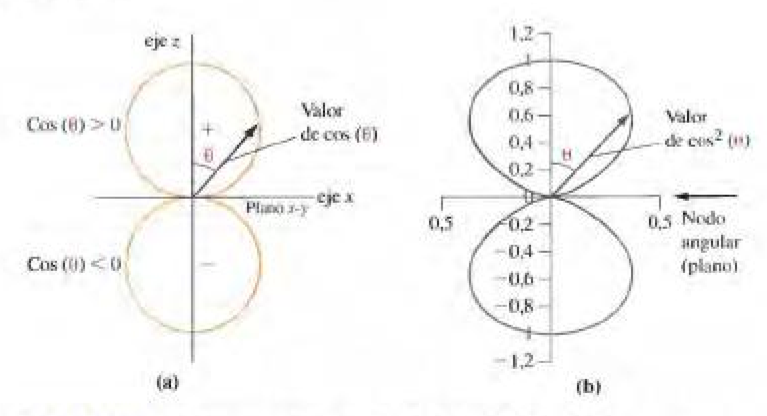
(a) 1s (b) 2s (c) 3s

▲ FIGURA 9.23 **Tres representaciones de la probabilidad y la densidad de carga del electrón para los orbitales 1s, 2s y 3s**
(a) Orbital 1s; **(b)** orbital 2s; **(c)** orbital 3s. *Parte superior*: la densidad de probabilidad electrónica (ψ^2) o densidad de carga en función de r. *Parte central*: diagrama de puntos que representa la probabilidad electrónica o densidad de carga en un plano con el núcleo en su centro. Cuanto menor es el espaciado entre puntos, mayor es la probabilidad de encontrar un electrón y mayor es la densidad de carga. *Parte inferior*: envolvente esférica que contiene el 90% de la densidad de carga electrónica o una probabilidad del 90% de encontrar un electrón.



Modelo de orbital s

y cos (0) = +1. A lo largo del eje z negativo, la función de onda p_z tiene su valor más negativo para $\theta = \pi$ y $\cos(\pi) = -1$. El orbital se designa p_z porque la parte angular tiene su máximo valor a lo largo del eje z. En cualquier punto del plano xy, $\theta = \pi/2$ y $\cos\theta = 0$, por tanto, el plano xy es un nodo. Como este nodo aparece en la función angular, se denomina *nodo angular*.



▲ **FIGURA 9.24 Dos representaciones de la función angular del orbital p**
(a) Representación de cos θ en el plano zx, que describe la parte angular de la función de onda $2p_z$. Observe la diferencia en el signo de la función en los dos lóbulos. La función de onda angular es periódica. (b) Representación de $\cos^2\theta$ en el plano zx, que describe el cuadrado de la función de onda y es proporcional a la densidad de probabilidad angular de encontrar al electrón.

Un análisis semejante para los orbitales p_x y p_y muestra que son similares al orbital p_z pero con nodos angulares en los planos yz y xz, respectivamente.

La Figura 9.24 muestra las dos formas de representar la parte angular de la función de onda p_z. En la Figura 9.24a se representa cos θ en función de θ y resultan dos círculos tangenciales. En la Figura 9.24b se representa la función $\cos^2\theta$, que está relacionada con la densidad de probabilidad angular, en función de θ, dando lugar a una forma de doble gota de lágrima. Ambas representaciones se utilizan. En la parte (a) lo que es importante resaltar es la periodicidad de la representación de cos θ y en (b) la falta de periodicidad de $\cos^2\theta$, ya que es siempre positiva. Posteriormente, veremos que la periodicidad del orbital es importante en la comprensión del enlace químico.

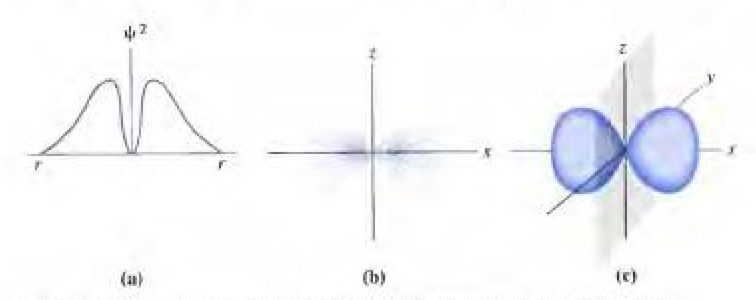
Mostrar simultáneamente las partes radial y angular de $\psi^2(2p)$ es más difícil de conseguir, pero en la Figura 9.25 se intenta hacerlo para la superficie del 90 por ciento de probabilidad del orbital p_z. En la Figura 9.26 se muestran los tres orbitales p y se ve que se dirigen a lo largo de los tres ejes perpendiculares del sistema cartesiano. Para indicar los cambios de signo de las funciones de onda, a menudo se añaden los signos más y menos. Sin embargo debemos recordar que esto se refiere sólo a la función de onda original, *no* a ψ^2.

Orbitales *d*

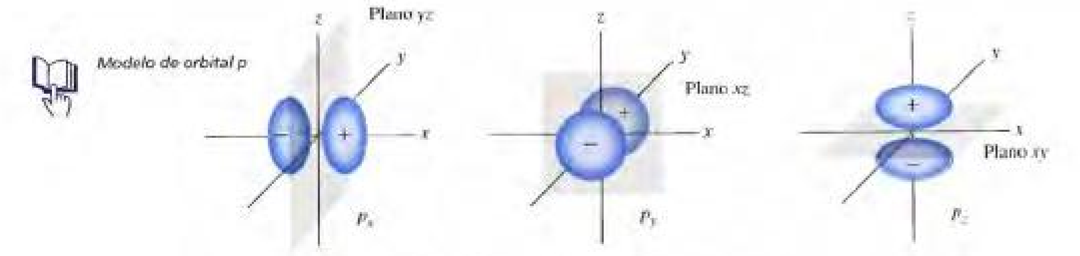
Los orbitales *d* aparecen por primera vez para $n = 3$. La función angular en estos casos posee dos nodos angulares, o planos. Vamos a ilustrar esto con el orbital que tiene una función angular proporcional a

$$\text{sen}^2\,\theta\,\cos 2\phi$$

¿Cómo se podría visualizar esta función? Podemos hacerlo para $\theta = \pi/2$ y representando la función cos 2ϕ. El ángulo $\theta = \pi/2$ corresponde al plano xy de forma que se obtiene la sección de cruce que se muestra en la Figura 9.27. La función de onda muestra lóbulos positivos y negativos a lo largo de los ejes x e y. Este orbital, en común con los otros orbitales d, es una función de dos de las tres variables (x, y, z). Se designa por $d_{x^2-y^2}$. Los otros



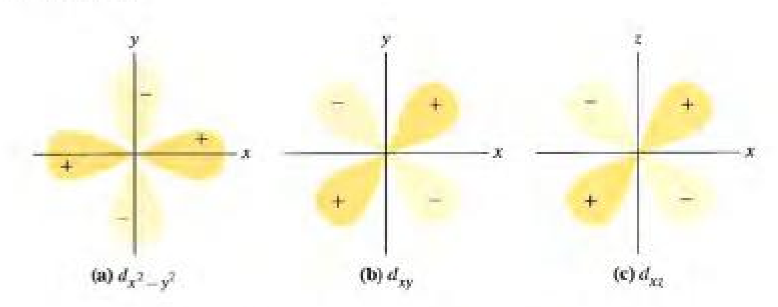
▲ FIGURA 9.25 Tres representaciones de la probabilidad y la densidad de carga del electrón para un orbital 2*p*
(a) El valor de ψ^2 es cero en el núcleo, aumenta hasta un máximo por cada uno de los lados y luego cae con la distancia (r) sobre una línea que pasa a través del núcleo (es decir, a lo largo del eje x, y o z). **(b)** Los puntos representan la probabilidad y la densidad de carga del electrón en un *plano* que pasa a través del núcleo, por ejemplo, el plano xz. **(c)** Las probabilidades y densidades de carga del electrón representadas en tres dimensiones. La mayor probabilidad de encontrar un electrón es dentro de los dos lóbulos de la región con forma de pesas. Observe que esta región *no* tiene simetría esférica. Observe también que la probabilidad desciende hasta hacerse cero en el plano sombreado, plano nodal, yz.

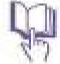


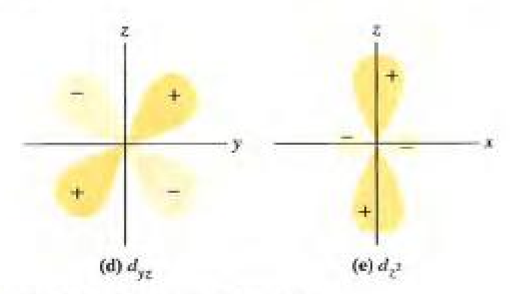
▲ FIGURA 9.26 Representaciones de los tres orbitales 2*p*
Los orbitales *p* se representan normalmente dirigidos a lo largo de los ejes perpendiculares x, y, z, y los símbolos que se utilizan son p_x, p_y, p_z. El orbital p_z tiene $m_\ell = 0$. La situación con p_x y p_y es más compleja: cada uno de estos orbitales tiene contribuciones de $m_\ell = 1$ y $m_\ell = -1$. Lo más importante es reconocer que los orbitales *p* se presentan en grupos de tres y que pueden representarse con la orientación indicada aquí. En capas con números más altos los orbitales *p* tienen un aspecto algo diferente, pero utilizaremos estas formas generales para todos los orbitales *p*. Los signos sobre los lóbulos son las fases de la función de onda original y no deben confundirse con cargas eléctricas.

orbitales *d*, son d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, y d_{z^2} cuyas secciones por un plano se muestran en la Figura 9.27. Observamos que cuatro de ellos tienen la misma forma básica excepto en la orientación con respecto a los ejes y que el orbital d_{z^2} tiene una forma bastante diferente.

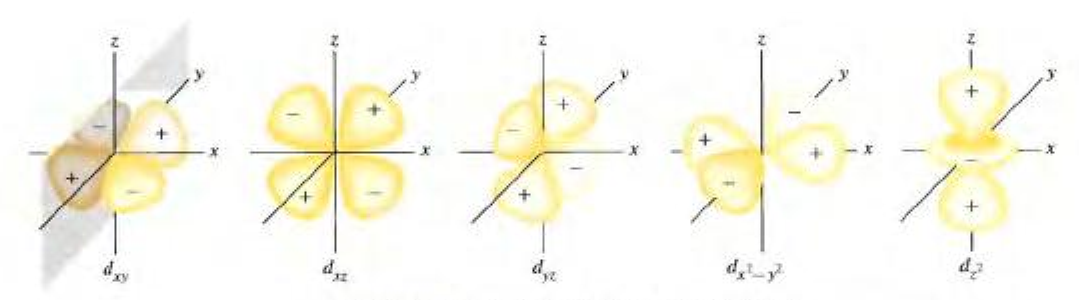
Las superficies que encierran el 90 por ciento de probabilidad para los cinco orbitales *d* se muestran en la Figura 9.28. Se puede ver que dos de los orbitales *d*, ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) están dirigidos a lo largo de los tres ejes perpendiculares cartesianos y los tres restantes, (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}) se colocan entre estos tres ejes cartesianos. Los orbitales *d* son importantes en la comprensión de la química de los metales de transición.




Modelo de orbital d



▲ FIGURA 9.27 **Secciones de los cinco orbitales *d***
Representación en dos dimensiones de las secciones de las funciones angulares de los cinco orbitales *d* en los planos indicados.



▲ FIGURA 9.28 **Representaciones de los cinco orbitales *d***
Las designaciones *xy*, *xz*, *yz*... etc., se relacionan con los valores del número cuántico m_ℓ, pero esto es un detalle que no se desarrolla en el texto. El número de superficies nodales para un orbital es igual al número cuántico ℓ. Para los orbitales *d* hay dos superficies de este tipo. Aquí se muestran los planos nodales para el orbital d_{xy}. (Las superficies nodales para el orbital $d_z{}^2$ son cónicas.)

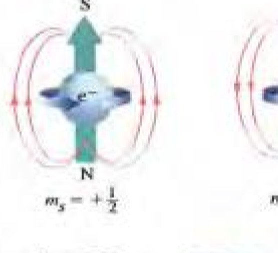
9.9 Espín del electrón. Un cuarto número cuántico

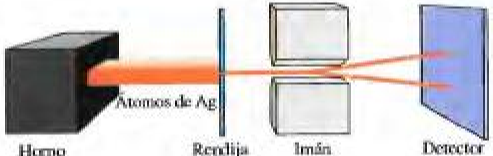
La mecánica ondulatoria proporciona tres números cuánticos con los que podemos desarrollar una descripción de los orbitales electrónicos. Pero necesitamos además otro número cuántico. En 1925, George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron que algunas características sin explicar del espectro del hidrógeno podrían comprenderse suponiendo que un electrón actúa como si girase sobre sí mismo, igual que la Tierra gira sobre su eje. La Figura 9.29 sugiere que hay dos posibilidades para el **giro del electrón.** El número cuántico de espín del electrón, m_s, puede tener un valor de $+\frac{1}{2}$ (indicado también por la flecha ↑) o $-\frac{1}{2}$ (indicado por la flecha ↓); el valor de m_s no depende de ninguno de los otros tres números cuánticos.

Pero, ¿es evidente la existencia del espín del electrón? Aunque se diseñó con otro propósito, parece que un experimento realizado por Otto Stern y Walter Gerlach en 1920, proporciona esta prueba (*véase* la Figura 9.30). Se vaporizó plata en un horno y se hizo pasar un haz de átomos de plata a través de un campo magnético no uniforme. El haz se desdobla en dos. A continuación se da una explicación simplificada.

1. Un electrón, debido a su espín, genera un campo magnético.
2. Un par de electrones con espines opuestos no tiene campo magnético neto.
3. En un átomo de plata, 23 electrones tienen un espín de un tipo y 24 del tipo opuesto. La dirección del campo magnético neto producido depende sólamente del espín del electrón desapareado.
4. En un haz con un gran número de átomos de plata existe la misma probabilidad de que el electrón desapareado tenga un espín $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. El campo magnético inducido por los átomos de plata interacciona con el campo no uniforme y el haz de átomos de plata se desdobla en dos haces.

▶ FIGURA 9.29 **Visualización del espín del electrón**
Se muestran dos posibilidades para el espín del electrón con sus campos magnéticos asociados. Dos electrones con espines opuestos tienen campos magnéticos opuestos que se anulan, por tanto no hay campo magnético neto para el par.





▲ FIGURA 9.30 **El experimento de Stern-Gerlach**
Los átomos de Ag vaporizados en el horno se coliman en un haz por una rendija y este haz pasa a través de un campo magnético no uniforme. El haz se desdobla en dos. El haz de átomos no estaría sometido a una fuerza si el campo magnético fuera uniforme. La intensidad del campo debe ser mayor en unas direcciones que en otras.

Estructura electrónica del átomo H: Representación de los cuatro números cuánticos.

Ahora que hemos descrito los cuatro números cuánticos, podemos presentarlos juntos para describir la estructura electrónica del átomo de hidrógeno. El electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental se encuentra en el nivel de energía más bajo. Esto corresponde al número cuántico principal $n = 1$, y puesto que la primera capa principal contiene sólo un orbital *s*, el número cuántico orbital es $\ell = 0$. El único valor posible para el número cuántico magnético es $m_\ell = 0$. Cualquiera de los dos estados de espín es posible para el electrón y no podemos saber cuál es si no hacemos un experimento como el de Uhlenbeck y Goudsmit. Por lo tanto,

$$n = 1 \qquad \ell = 0 \qquad m_\ell = 0 \qquad m_s = +\frac{1}{2} \text{ o } -\frac{1}{2}$$

RECUERDE ▶ que los orbitales son funciones matemáticas y no regiones físicas en el espacio por sí mismas. Sin embargo, es habitual referirse a un electrón que se describe por un orbital particular como que se encuentra "en el orbital".

Los químicos afirman frecuentemente que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental está en el orbital 1*s*, o que es un electrón 1*s*, y lo representan mediante la notación

$$1s^1$$

en donde el superíndice 1 indica un electrón en el orbital 1*s*. Ambos estados del espín están permitidos, pero no designamos el estado del espín en esta notación.

En los estados excitados del átomo de hidrógeno, el electrón ocupa orbitales con valores mayores de *n*. Así, cuando el electrón se excita al nivel $n = 2$, puede ocupar el orbital 2*s* o uno de los orbitales 2*p*; todos tienen la misma energía. Puesto que la densidad de probabilidad se extiende más lejos del núcleo en los orbitales 2*s* y 2*p* que en el orbital 1*s*, el átomo en el estado excitado es mayor que el átomo en el estado fundamental. Los estados excitados indicados pueden representarse en la forma

$$2s^1 \text{ o } 2p^1$$

En las secciones restantes del capítulo trataremos de extender esta discusión a las estructuras electrónicas de átomos que tienen más de un electrón, átomos *multielectrónicos*.

9.10 Átomos multielectrónicos

RECUERDE ▶ que las funciones de onda orbital se extienden más lejos hacia el exterior del núcleo a medida que *n* aumenta. Así, un electrón en un orbital 3*s* o 3*p* tiene una probabilidad mayor de encontrarse más lejos del núcleo que un electrón en un orbital 1*s*.

Schrödinger desarrolló su ecuación de ondas para el átomo de hidrógeno, un átomo que contiene sólamente un electrón. Para los átomos multielectrónicos aparece un nuevo factor: las repulsiones mutuas entre los electrones. La repulsión entre los electrones se traduce en que los electrones en un átomo multielectrónico tratan de permanecer alejados de los demás y sus movimientos se enredan mutuamente. El procedimiento aproximado adoptado para resolver este problema de varias partículas es considerar a los electrones, uno por uno, en el entorno establecido por el núcleo y el resto de electrones. Cuando se hace esto, los orbitales que se obtienen para los electrones son del mismo tipo que los obtenidos para el átomo de hidrógeno; se llaman orbitales *hidrogenoides*. Comparadas con el átomo de hidrógeno, las partes angulares de los orbitales de un átomo multielectrónico no cambian, pero las partes radiales son diferentes.

Hemos visto que la solución de la ecuación de Schrödinger para un átomo de hidrógeno proporciona las energías de los orbitales y que todos los orbitales con el mismo número cuántico principal *n* son degenerados, es decir, tienen la misma energía. En un átomo de hidrógeno, los orbitales 2*s* y 2*p* son degenerados, así como los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d*.

En los átomos multielectrónicos, la fuerza atractiva del núcleo a un electrón dado aumenta con la carga nuclear. Como resultado encontramos que las energías son más bajas, más negativas, al aumentar el número atómico del átomo. Además, en los átomos multielectrónicos, las energías de los orbitales dependen del tipo de orbital; los orbitales con valores diferentes de *l* dentro de una misma capa principal no son degenerados.



▲ FIGURA 9.31
Analogía entre una diana de dardos y un orbital 1s
Imagine que se lanza 1500 veces un dardo (electrón) a una diana. El tablero contiene el 90% de todos los agujeros; luego es semejante al orbital 1*s*. ¿Dónde acertará con más probabilidad un nuevo lanzamiento de dardo? El número de agujeros por unidad de área es mayor en la región "50", es decir, la región 50 tiene la mayor densidad de probabilidad. Sin embargo, la puntuación más probable es "30", debido a que el área de impacto más probable está en el anillo "30" y no en el anillo 50, que es menor que el anillo 30. El *anillo* 30 sobre la diana es análogo a la capa esférica de radio 53 pm dentro de la amplia esfera que representa al orbital 1*s*.

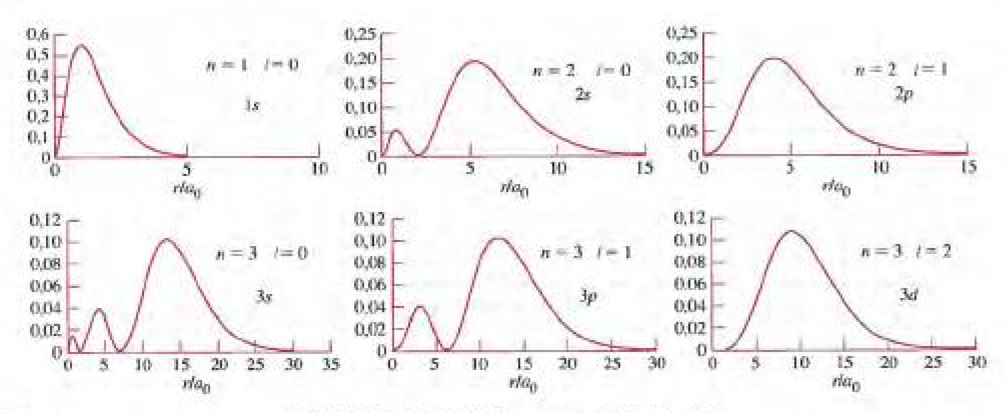
Penetración y apantallamiento

Piense en la fuerza atractiva del núcleo atómico y un electrón particular situado a cierta distancia del núcleo. Los electrones en los orbitales más próximos al núcleo *apantallan* al núcleo de los electrones más externos. En efecto, el apantallamiento de electrones reduce la eficacia de la atracción del núcleo hacia el electrón más distante. Reducen de forma efectiva la carga nuclear.

La reducción de la carga nuclear depende del tipo de orbitales en los que se encuentran los electrones más internos y del tipo de orbital donde se encuentra el electrón apantallado. Hemos visto que los electrones de los orbitales *s* tienen una alta densidad de probabilidad en el núcleo, mientras que los orbitales *p* y *d* tienen densidades de probabilidad cero en el núcleo. Así, los electrones en los orbitales *s* son más efectivos apantallando el núcleo a los electrones más externos, que los electrones en los orbitales *p* o *d*. Esta capacidad de los electrones en orbitales *s* que les permite estar próximos al núcleo se denomina *penetración*. Un electrón en un orbital con buena penetración apantalla mejor que uno con baja penetración.

Necesitamos considerar un nuevo tipo de distribución de probabilidad para describir la penetración hacia el núcleo de los electrones en los orbitales. Aún más que considerar la probabilidad en un punto, como hicimos para atribuir las formas tridimensionales a los orbitales, necesitamos considerar la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier lugar en una capa esférica de radio *r* y un espesor infinitesimal. Este tipo de probabilidad se denomina *distribución de probabilidad radial* y se encuentra multiplicando la densidad de probabilidad radial, $R^2(r)$ por el factor $4\pi r^2$, el área de una esfera de radio *r*. La Figura 9.31 ofrece una analogía con una diana que podría ayudar a clarificar la distinción entre probabilidad en un punto y en una región del espacio.

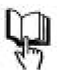
La magnitud $R^2(r) \times 4\pi r^2$ proporciona una visión diferente del comportamiento del electrón. En la Figura 9.32 están representadas las distribuciones de probabilidad radial para algunos orbitales hidrogenoides. La densidad de probabilidad radial $[R^2(r)]$ para un orbital 1*s* predice que la probabilidad máxima para un electrón 1*s* está *en el* núcleo. Sin embargo, debido a que el volumen de esta región es infinitamente pequeño ($r = 0$), la distribución de probabilidad radial es cero en el núcleo. El electrón en un átomo de hidrógeno se encuentra con más probabilidad a 53 pm del núcleo; allí es donde la distribución de probabilidad radial alcanza un máximo. Este es el mismo radio que el de la primera órbita de Bohr. La



▲ FIGURA 9.32 Distribuciones de probabilidad radial
El valor de $4\pi r^2 R^2(r)$ para los orbitales de las tres primeras capas. Observe que cuanto menor es el número cuántico del momento angular orbital el electrón se sitúa a una distancia menor del núcleo. Así, los electrones *s* penetran más y están menos apantallados del núcleo que los electrones de los otros orbitales para el mismo valor de *n*.



Actividad sobre el apantallamiento de electrones



Animación sobre la distribución electrónica radial

superficie límite que encierra el 90 por cierto de la probabilidad de encontrar un electrón (*véase* la Figura 9.23) es una esfera mucho mayor, con un radio de aproximadamente 141 pm.

Comparando las curvas de probabilidad radial para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* encontramos que un electrón 1*s* tiene una probabilidad mayor de estar cerca del núcleo que un electrón 2*s*, que, a su vez, tiene una probabilidad mayor que un electrón 3s. Comparando los orbitales 2s y 2p, un electrón 2s tiene una probabilidad mayor de estar cerca del núcleo que un electrón 2*p*. El electrón 2s muestra mayor penetración que el electrón 2p. Los electrones que tienen un alto grado de penetración efectivamente "bloquean la vista" de un electrón en un orbital más externo "que mira" al núcleo.

La carga nuclear que un electrón experimentaría si no intervinieran los electrones es Z, el número atómico. La carga nuclear que un electrón experimenta realmente se reduce hasta un valor de Z_{ef} al intervenir los electrones, que se denomina **carga nuclear efectiva**. Cuanto menor es la carga nuclear con que un electrón exterior "ve" (es decir, más pequeño es el valor de Z_{ef}), más pequeña es la atracción del electrón por el núcleo y, por tanto, *más alta* es la energía del orbital en el que se encuentra el electrón.

RECUERDE ▶ que la energía de un orbital (E_n) viene dada por la proporcionalidad $E_n \propto -\frac{Z^2_{ef}}{n^2}$, de forma semejante a la Ecuación 9.9

Para resumir, comparando un electrón *p* y un electrón *s* en la misma capa principal, el electrón *s* es más penetrante y está menos apantallado. El electrón *s* experimenta una carga Z_{ef} mayor, se encuentra más sujeto y en un nivel de energía más bajo que un electrón *p*. De forma análoga, para una misma capa principal, el electrón *p* está en un nivel de energía más bajo que un electrón *d*. Así, el nivel de energía de una capa principal se desdobla en niveles separados o subniveles. No hay más desdoblamiento de energías dentro de una subcapa, debido a que todos los orbitales en la subcapa tienen las mismas características radiales y, por tanto, experimentan la misma carga nuclear efectiva, Z_{ef}. Como resultado, los tres orbitales *p* de una capa principal tienen la misma energía; los cinco orbitales *d* tienen la misma energía; y así sucesivamente.

En unos pocos casos, el efecto combinado del espaciado decreciente entre niveles de energía sucesivos para números cuánticos más altos (debido a la dependencia de la energía con $1/n^2$) y al desdoblamiento de los niveles de energía de las subcapas (debido al apantallamiento y penetración) hace que algunos niveles de energía se solapen. Por ejemplo, debido a la penetración extra de un electrón 4*s* sobre el de un electrón 3*d*, la energía del nivel 4*s* está por debajo del nivel 3*d*, a pesar de su número cuántico principal *n* más alto (*véase* la Figura 9.33). En las próximas secciones, veremos que el apoyo fundamental experimental para este efecto se encuentra en la relación entre las estructuras electrónicas de los átomos y su posición en la tabla periódica.

9.11 Configuraciones electrónicas

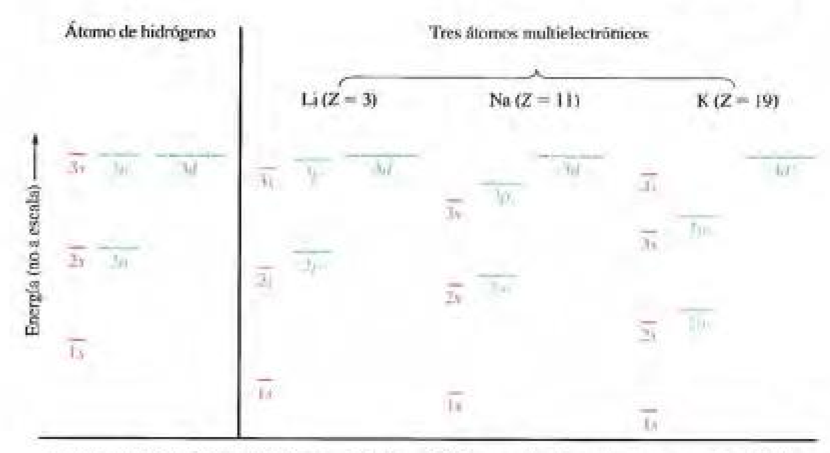
La **configuración electrónica** de un átomo es una designación de la distribución de los electrones entre los diferentes orbitales en las capas principales y las subcapas. En los capítulos posteriores veremos que muchas de las propiedades físicas y químicas de los elementos pueden relacionarse con las configuraciones electrónicas. En esta sección veremos cómo los resultados de la mecánica ondulatoria, expresada como un conjunto de reglas, nos puede ayudar a escribir las configuraciones electrónicas probables de los elementos.

Reglas para la distribución de los electrones en los orbitales

1. **Los electrones ocupan los orbitales de forma que se minimice la energía del átomo.** La Figura 9.33 es un diagrama de niveles de energía para las tres primeras capas electrónicas y sugiere el orden en el que los electrones ocupan los orbitales en estas capas, primero el 1*s*, después 2*s*, 2*p*, y así sucesivamente. El orden exacto de llenado de los orbitales se estableció *experimentalmente*, principalmente mediante estudios espectroscópicos y magnéticos, y es el orden que debemos seguir al asignar las configuraciones electrónicas a los elementos. Excepto para unos pocas excepciones, el orden de llenado de los orbitales es

Este orden de llenado corresponde aproximadamente al orden de energía creciente de los orbitales, pero el principio general que gobierna el orden de llenado de los orbitales es que la energía del átomo en su conjunto debe mantenerse mínima. ▶

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \quad (9.16)$$



▲ FIGURA 9.33 **Diagrama de energía de los orbitales para las tres primeras capas electrónicas** Se muestran los niveles de energía para un átomo de hidrógeno (izquierda) y tres átomos multielectrónicos representativos (derecha). Cada átomo multielectrónico tiene su propio diagrama de niveles de energía. Observe que para el átomo de hidrógeno las energías de los orbitales dentro de una capa principal, por ejemplo 3*s*, 3*p*, 3*d*, son las mismas (degeneradas), pero en los átomos multielectrónicos están separados ampliamente. Otra característica del diagrama, descrita en el texto, es la continua disminución de las energías de todos los orbitales al aumentar el número atómico. Por último, observe que el orbital 4*s* está a una energía más baja que el 3*d*

1*s*
2*s* 2*p*
3*s* 3*p* 3*d*
4*s* 4*p* 4*d* 4*f*
5*s* 5*p* 5*d* 5*f*
6*s* 6*p* 6*d*
7*s* 7*p*

▲ FIGURA 9.34
Orden de llenado de las subcapas electrónicas
Empezando con la línea superior, siga las flechas y el orden obtenido es el mismo que el de la Expresión (9.16).

Algunos estudiantes ven en el diagrama dibujado en la Figura 9.34 una forma útil de recordar este orden, pero el método mejor para establecer el orden de llenado de los orbitales es el basado en la tabla periódica, como se verá en la Sección 9.12.

2. **El principio de exclusión de Pauli: dos electrones de un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.** En 1926, Wolfgang Pauli explicó las características complejas de los espectros de emisión producidos por los átomos en presencia de campos magnéticos, proponiendo que dos electrones en un átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. Los tres primeros números cuánticos, n, l, y m_l, determinan un orbital específico. Dos electrones pueden tener estos tres números cuánticos iguales; pero si es así, deben tener valores diferentes de m_s, el número cuántico de espín. Otra forma de establecer este resultado es que *sólamente dos electrones pueden ocupar el mismo orbital y que estos electrones deben tener espines opuestos.*

   Debido al límite de dos electrones por orbital, la capacidad de una subcapa de electrones puede obtenerse tomando *el doble* del número de orbitales en la subcapa. Así, la subcapa *s* consiste en *un* orbital con una capacidad de *dos* electrones; la subcapa *p* consiste en *tres* orbitales con una capacidad total de *seis* electrones; y así sucesivamente.

3. **Cuando hay orbitales de idéntica energía (degenerados), los electrones ocupan inicialmente estos orbitales de forma desapareada.** Como resultado de esta regla, conocida como **regla de Hund**, un átomo tiende a tener tantos electrones desapareados como sea posible. Este comportamiento puede racionalizarse diciendo que los electrones, debido a que todos llevan la misma carga eléctrica, intentan estar tan separados entre sí como sea posible. Esto se consigue situándose en orbitales vacíos de energía similar en lugar de emparejarse con otros electrones que están en orbitales semillenos.

Representación de las configuraciones electrónicas

Antes de asignar las configuraciones electrónicas a los átomos de los diferentes elementos, necesitamos introducir métodos para representar estas configuraciones. La configuración electrónica de un átomo de carbono se muestra de tres formas diferentes:

▶ Cuando se utilizan tablas, como en el Apéndice D, las configuraciones electrónicas se escriben normalmente con la notación condensada *spdf*.

notación spdf (condensada):	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
notación spdf (expandida):	C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
diagrama de orbitales:	C	[↑↓] [↑↓] [↑][↑][ ] 1s 2s 2p

En cada uno de estos métodos asignamos *seis* electrones porque el número atómico del carbono es 6. Dos de estos electrones están en la subcapa 1*s*, dos en la 2*s*, y dos en la 2*p*. La ***notación spdf*** condensada sólamente indica el número total de electrones en cada subcapa; no muestra cuántos electrones se distribuyen entre los orbitales de igual energía. En la notación expandida *spdf*, se tiene en cuenta la regla de Hund para la asignación de electrones a la subcapa 2*p*, dos orbitales 2*p*, cada uno de ellos ocupado por un sólo electrón y un orbital 2*p* permanece vacío. En el **diagrama de orbitales** cada subcapa se descompone en orbitales individuales, que se representan por cajas. Esta notación es semejante a un diagrama de niveles de energía, excepto en que la dirección de energía creciente es de izquierda a derecha en lugar de vertical.

Los electrones en los orbitales se indican mediante flechas. Una flecha apuntando hacia arriba corresponde a un tipo de espín $\left(+\frac{1}{2}\right)$ y una flecha apuntando hacia abajo al otro tipo $\left(-\frac{1}{2}\right)$. Los electrones que se encuentran en un mismo orbital con los espines en oposición (opuestos), se dice que están *apareados* (↑↓). Los electrones en los orbitales 1*s* y 2*s* del átomo de carbono están apareados. Los electrones en diferentes orbitales de la misma subcapa ocupados individualmente tienen espines iguales o *paralelos* (las flechas apuntan en la misma dirección). Este hecho se indica en el diagrama de orbitales del átomo de carbono escribiendo [↑][↑][ ] en lugar de [↑][↓][ ] para la subcapa 2*p*. Tanto la teoría como los experimentos confirman que una configuración electrónica en la que los electrones que ocupan los orbitales individualmente tienen los espines paralelos es una representación mejor del estado de energía más bajo de un átomo que cualquier otra configuración electrónica que podamos escribir.

Las configuraciones más estables o las más favorables energéticamente para átomos aislados, que son las que hemos discutido, se llaman *configuraciones electrónicas del estado fundamental*. A continuación, en el texto, mencionaremos brevemente algunas configuraciones electrónicas que no son las más estables. Los átomos con éstas configuraciones se dice que están en un *estado excitado*.

El principio aufbau o de construcción



Para escribir las configuraciones electrónicas utilizaremos el **principio aufbau**. *Aufbau* es una palabra alemana que significa "construcción progresiva", y utilizaremos este método para asignar las configuraciones electrónicas a los elementos por orden de su número atómico creciente. Al pasar de un átomo al siguiente, añadimos un protón y algunos neutrones al núcleo y después describimos el orbital donde va el electrón añadido.

Z = 1, H. El estado de energía más bajo para el electrón es el orbital 1*s*. La configuración electrónica es $1s^1$.

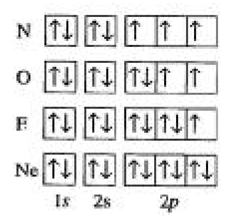
Z = 2, He. El segundo electrón va al orbital 1*s*, y los dos electrones tienen espines opuestos, $1s^2$.

Z = 3, Li. El tercer electrón no puede acomodarse en el orbital 1*s* (Principio de exclusión de Pauli). Va al orbital de energía más baja disponible, el orbital 2*s*. La configuración electrónica es $1s^2 2s^1$.

Z = 4, Be. La configuración es $1s^22s^2$.
Z = 5, B. Ahora empieza a llenarse la subcapa $2p$: $1s^22s^22p^1$.
Z = 6, C. El segundo electrón va a la subcapa $2p$, pero a uno de los orbitales p que quedan vacíos (regla de Hund), y con un espín paralelo al primer electrón $2p$.

1s 2s 2p

Z = 7-10, N hasta el Ne. En esta serie de cuatro elementos se completa el llenado de la subcapa $2p$. El número de electrones desapareados alcanza un máximo de 3 en el nitrógeno y disminuye hasta cero en el neón.



Z = 11-18, Na hasta el Ar. Esta serie de ocho elementos se comporta de forma paralela a la serie de ocho elementos que ya hemos visto desde el Li hasta el Ne, excepto que los electrones van a las subcapas $3s$ y $3p$. Cada uno de estos elementos tiene las subcapas $1s$, $2s$, y $2p$ llenas. Como la configuración $1s^22s^22p^6$ es la del neón, la denominaremos "configuración interna" de neón, que se representa por [Ne], así, nos concentramos en los electrones exteriores. Los electrones que se añaden a la capa electrónica del número cuántico principal más alto, los más exteriores o capa de valencia, se llaman **electrones de valencia.** La configuración electrónica del Na se escribe a continuación en la forma denominada configuración electrónica abreviada *interna del gas noble,* consta de [Ne] para la configuración interna del gas noble y $3s^1$ para la configuración del electrón de valencia. Para los demás elementos del tercer período sólo se indican las configuraciones electrónicas de la capa de valencia.

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$[Ne]3s^1$	$3s^2$	$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	$3s^23p^3$	$3s^23p^4$	$3s^23p^5$	$3s^23p^6$

Z = 19 y 20, K y Ca. Después del argón, en lugar de llenarse la siguiente subcapa $3d$, se llena la $4s$. Utilizando el símbolo [Ar] para representar los electrones internos $1s^22s^22p^63s^23p^6$, obtenemos las configuraciones para el K y Ca que se muestran a continuación.

$$\text{K: [Ar]}4s^1 \quad \text{y} \quad \text{Ca: [Ar]}4s^2$$

Z = 21-30, Sc hasta el Zn. Esta serie de elementos se caracteriza porque los electrones ocupan los orbitales d de la tercera capa. La subcapa d tiene una capacidad total de diez electrones, diez elementos implicados. Para el escandio podemos escribir la configuración electrónica de dos formas.

$$\text{(a) Sc: [Ar]}3d^14s^2 \quad \text{o} \quad \text{(b) Sc: [Ar]}4s^23d^1$$

▲ Aunque el método (b) refleja mejor el orden en el que se llenan los orbitales, el método (a) representa mejor el orden en que los electrones se pierden en la ionización, como veremos en el siguiente capítulo.

Los dos métodos se utilizan habitualmente. El método (a) agrupa todas las subcapas de una capa principal y coloca al final las subcapas del nivel cuántico principal más alto. El método (b) coloca los orbitales en el orden aparente en el que se llenan. En este texto utilizaremos el método (a).

A continuación se muestran las configuraciones electrónicas de esta serie de diez elementos en forma de diagrama de orbitales y de notación *spdf.*

		$3d$					$4s$	
Sc:	[Ar]	↑					↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
Ti:	[Ar]	↑	↑				↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
V:	[Ar]	↑	↑	↑			↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
Cr:	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑	[Ar][illegible]
Mn:	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
Fe:	[Ar]	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
Co:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
Ni:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$
Cu:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	[Ar][illegible]
Zn:	[Ar]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	[Ar][illegible] $4s^2$

En esta serie los orbitales *d* se llenan de una forma bastante regular pero hay dos excepciones: cromo (Cr) y cobre (Cu). Estas excepciones se explican normalmente en términos de una estabilidad especial para las configuraciones en las que la subcapa $3d$ está semillena con electrones, como en el Cr ($3d^5$), o completamente llena como en el cobre Cu ($3d^{10}$).

Z = 31-36, Ga hasta el Kr. En esta serie de seis elementos se llena la subcapa $4p$ terminando con el kriptón.

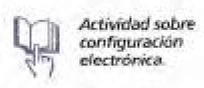
$$\text{Kr: } [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$$

Z = 37-54, Rb al Xe. En esta serie de 18 elementos las subcapas se llenan en el orden $5s$, $4d$, y $5p$, terminando con la configuración del xenón.

$$\text{Xe: } [\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$$

Z = 55-86, Cs al Rn. En esta serie de 32 elementos, con pocas excepciones, las subcapas se llenan en el orden $6s$, $4f$, $5d$, $6p$. La configuración del radón es

$$\text{Rn: } [\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$$


Actividad sobre configuración electrónica.

Z = 87-?, Fr al ? El francio inicia una serie de elementos en los que se llenan las subcapas $7s$, $5f$, $6d$, y supuestamente $7p$, aunque los elementos en los que puede ocuparse la subcapa $7p$ han sido descubiertos recientemente y aún no han sido caracterizados.

El Apéndice D da una lista completa de las configuraciones electrónicas probables.

9.12 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica

Se ha descrito el principio de aufbau para obtener las asignaciones probables de los electrones en los orbitales de los átomos. Aunque las configuraciones electrónicas pueden parecer abstractas, en realidad nos permiten una comprensión mejor de la tabla periódica. Aproximadamente desde 1920, Niels Bohr comenzó a promover la conexión entre la tabla periódica y la teoría cuántica. Bohr señaló que la conexión clave son las configuraciones electrónicas. *Los elementos del mismo grupo de la tabla tienen configuraciones electrónicas semejantes.*

TABLA 9.2 Configuraciones electrónicas de algunos grupos de elementos

Grupo	Elemento	Configuración
1	H	$1s^1$
	Li	$[He]2s^1$
	Na	$[Ne]3s^1$
	K	$[Ar]4s^1$
	Rb	$[Kr]5s^1$
	Cs	$[Xe]6s^1$
	Fr	$[Rn]7s^1$
17	F	$[He]2s^2 2p^5$
	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$
	Br	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$
	I	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$
	At	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
18	He	$1s^2$
	Ne	$[He]2s^2 2p^6$
	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$
	Kr	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
	Xe	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
	Rn	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Para construir la Tabla 9.2 se han tomado tres grupos de elementos de la tabla periódica y se han escrito sus configuraciones electrónicas. La semejanza en la configuración electrónica dentro de cada grupo se observa rápidamente. Si etiquetamos la capa del número cuántico principal más alto, el más exterior o de valencia, como la capa *n*, se observa

▶ El hidrógeno se encuentra en el grupo 1 por su configuración electrónica, $1s^1$. Sin embargo, no es un metal alcalino.

- Los átomos del grupo 1 (metales alcalinos) tienen un *único* electrón en la capa exterior (de valencia) en un orbital *s*, es decir, ns^1.
- Los átomos del grupo 17 (halógenos) tienen *siete* electrones en la capa exterior (de valencia), en la configuración ns^2np^5.
- Los átomos del grupo 18 (gases nobles), con la excepción del helio, que tiene sólo dos electrones, tienen la capa externa con *ocho* electrones, en la configuración ns^2np^6.

La Figura 9.35, aunque no es correcta en todos sus detalles, relaciona el método de aufbau con la tabla periódica, dividiendo la tabla en los siguientes cuatro bloques de elementos de acuerdo con las subcapas que se van llenando.

- **Bloque *s*.** Se llena el orbital *s* de número cuántico principal (*n*) más alto. El bloque *s* está formado por los grupos 1 y 2.
- **Bloque *p*.** Se llenan los orbitales *p* de número cuántico (*n*) más alto. El bloque *p* está formado por los grupos 13, 14, 15, 16, 17 y 18.
- **Bloque *d*.** Se llenan los orbitales *d* de la capa electrónica $n - 1$, la anterior a la más externa. El bloque *d* incluye los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12.
- **Bloque *f*.** Se llenan los orbitales *f* de la capa electrónica $n - 2$. Los elementos del bloque *f* son los lantánidos y los actínidos.

Otro detalle a observar a partir de la Tabla 9.2 es que la configuración electrónica consta de una configuración interna de gas noble que corresponde a la del gas noble del período anterior más los electrones adicionales requeridos para completar el número atómico. Advirtiendo esto y dividiendo la tabla periódica en bloques, se puede simplificar el objetivo de la asignación de las configuraciones electrónicas. Por ejemplo, el estroncio está en el grupo 2, el grupo segundo del bloque *s*, de manera que su configuración de la capa de valencia es $5s^2$ debido a que está en el período quinto. Los electrones restantes se

Elementos de los gurpos principales

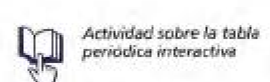
Bloque *s* — Elementos de transición, Bloque *d* — Bloque *p*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H (1s)																	2 He (1s)
3 Li (2s)	4 Be											5 B (2p)	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na (3s)	12 Mg											13 Al (3p)	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K (4s)	20 Ca	21 Sc (3d)	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga (4p)	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb (5s)	38 Sr	39 Y (4d)	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In (5p)	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs (6s)	56 Ba	57 La* (5d)	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl (6p)	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr (7s)	88 Ra	89 Ac† (6d)	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

Elementos de transición interna

Bloque *f*

* (4f)	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
† (5f)	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr



▲ FIGURA 9.35 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica
Para utilizar esta figura como una guía del principio de aufbau, localice la posición de un elemento en la tabla. Se llenan las subcapas anteriores a esta posición. Por ejemplo, el germanio ($Z = 32$) está situado en el grupo 14 de la fila azul $4p$. Las subcapas llenas son $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, y $3d^{10}$. Para $Z = 32$, un segundo electrón ha entrado en la subcapa $4p$. La configuración electrónica del Ge es $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$.

Las excepciones en el orden de llenado de las subcapas mostrado aquí, se encuentran en unos pocos elementos del bloque *d* y algunos del bloque *f*.

encuentran en la configuración interna de kriptón, el gas noble del período anterior, de manera que la configuración electrónica del Sr es

$$Sr: [Kr]5s^2$$

Para los elementos del bloque *p* en los grupos 13 a 18, el número de los electrones de valencia es de 1 a 6. Por ejemplo, el aluminio está en el período 3 y grupo 13, su configuración electrónica de la capa de valencia es $3s^23p^1$. Utilizamos $n = 3$ puesto que está en el tercer periodo y tenemos que acomodar tres electrones después de la configuración interna de neón, que contiene 10 electrones. Así la configuración electrónica del Al es

$$Al: [Ne]3s^23p^1$$

El galio está también en el grupo 13, pero en el período 4. Su configuración electrónica de la capa de valencia es $4s^24p^1$. Para escribir la configuración electrónica del Ga, podemos partir de la configuración electrónica del gas noble que cierra el tercer período, el argón, y añadimos las subcapas que se llenan en el cuarto período: $4s$, $3d$ y $4p$. La sub-

capa $3d$ debe llenarse con 10 electrones antes que la subcapa $4p$ comience a llenarse. En consecuencia, la configuración electrónica del galio debe ser

$$\text{Ga: [Ar]}3d^{10}4s^{2}4p^{1}$$

El talio está en el grupo 13 y en el período 6. La configuración electrónica de su capa de valencia es $6s^26p^1$. Nuevamente indicamos la configuración electrónica del gas noble que cierra el quinto periodo como configuración interna y añadimos las subcapas que se llenan en el sexto período: $6s$, $4f$, $5d$ y $6p$.

$$\text{Tl: [Xe]}4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{1}$$

Los elementos del grupo 13 tienen la configuración de valencia común ns^2np^1, lo que ilustra de nuevo el patrón que se repite de las configuraciones electrónicas de valencia hacia abajo en un grupo, que es la base de las propiedades químicas semejantes de los elementos dentro de un grupo de la tabla periódica.

Los elementos de transición corresponden al bloque *d*, y sus configuraciones electrónicas se establecen de una manera parecida. Para escribir la configuración electrónica de un elemento de transición, partimos de la configuración electrónica del gas noble que cierra el período anterior al período del elemento de transición y añadimos las subcapas que se llenan en el período del elemento de transición que estamos considerando. La subcapa *s* se llena inmediatamente después del gas noble precedente; los átomos de la mayoría de los metales de transición tienen dos electrones en la subcapa *s* de la capa de valencia, pero alguno tiene solamente uno. Así, el vanadio (Z = 23), que tiene dos electrones de valencia en la subcapa 4s y los electrones más internos en la configuración de gas noble argón, debe tener *tres* electrones $3d$ ($2 + 18 + 3 = 23$).

$$\text{V: [Ar]}3d^{3}4s^{2}$$

El cromo (Z = 24), como hemos visto antes, tiene sólamente un electrón de valencia en la subcapa $4s$ y los electrones internos en la configuración de argón. En consecuencia, debe tener *cinco* electrones $3d$ ($1 + 18 + 5 = 24$).

$$\text{Cr: [Ar]}3d^{5}4s^{1}$$

El cobre (Z = 29) también tiene un único electrón de valencia en la subcapa $4s$ junto a su configuración interna de argón, de modo que el átomo de cobre debe tener *diez* electrones $3d$ ($1 + 18 + 10 = 29$).

$$\text{Cu: [Ar]}3d^{10}4s^{1}$$

El cromo y el cobre son dos excepciones al llenado previsto de subcapas atómicas en la primera fila del bloque *d*. Un examen de las configuraciones electrónicas de los elementos más pesados (*véase* el Apéndice D) mostrará que hay otros casos especiales que no se pueden explicar fácilmente, por ejemplo el gadolinio que tiene la configuración [Xe] $4f^76d^16s^2$. Los Ejemplos 9.10 al 9.12 proporcionan algunas ilustraciones adicionales de asignación de las configuraciones electrónicas utilizando las ideas expuestas aquí.

EJEMPLO 9.10

Utilización de la notación spdf para una configuración electrónica.

(a) Identifique el elemento con la siguiente configuración electrónica

$$1s^22s^22p^63s^23p^5$$

(b) Escriba la configuración electrónica para el arsénico.

Solución

(a) Para la configuración electrónica se deben tener en cuenta todos los electrones. Sume los superíndices ($2 + 2 + 6 + 2 + 5$) para obtener el número atómico 17. El elemento con este número atómico es el cloro.

(b) El arsénico (Z = 33) se encuentra en el período 4 y el grupo 15. Su configuración electrónica de la capa de valencia es $4s^24p^3$. El gas noble que cierra el tercer período es Ar (Z = 18), y las subcapas que se llenan en el cuarto período son $4s$, $3d$, y $4p$, en este orden. Observe que hay 33 electrones en la configuración.

$$\text{As: [Ar]}3d^{10}4s^24p^3$$

Ejemplo práctico A: Identifique el elemento que tiene la siguiente configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$.

Ejemplo práctico B: Utilice la notación *spdf* para indicar la configuración electrónica del iodo. ¿Cuántos electrones tiene el átomo de I en la subcapa $3d$? ¿Cuántos electrones desapareados hay en un átomo de I?

EJEMPLO 9.11

Representación de las configuraciones electrónicas. Escriba **(a)** la configuración electrónica del mercurio, y **(b)** un diagrama de orbitales para la configuración electrónica del estaño.

Solución

(a) El mercurio del período 6 y el grupo 12 es el elemento de transición al final de la tercera serie de transición, en la que se llena la subcapa $5d$ ($5d^{10}$). El gas noble que cierra el período 5 es el xenón y la serie de los lantánidos está entre el xenón y el mercurio, en el que se llena la subcapa $4f$ ($4f^{14}$). Al considerar todos estos hechos juntos, llegamos a la conclusión de que la configuración electrónica del mercurio es

$$\text{[Xe]}4f^{14}5d^{10}6s^2$$

(b) El estaño se encuentra en el período 5 y el grupo 14. Su configuración electrónica de la capa de valencia es $5s^25p^2$. El gas noble que cierra el cuarto período es Kr (Z = 36), y las subcapas que se llenan en el quinto período son $5s$, $4d$, y $5p$. Observe que en el diagrama de orbitales se llenan todas las subcapas excepto la $5p$. Dos de los cinco orbitales $5p$ están ocupados por un electrón de forma individual con los espines paralelos y un orbital $5p$ permanece vacío.

Sn: [Kr]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
			$4d$			$5s$		$5p$	

Ejemplo práctico A: Represente la configuración electrónica del hierro mediante un diagrama de orbitales.

Ejemplo práctico B: Represente la configuración electrónica del bismuto mediante un diagrama de orbitales.

EJEMPLO 9.12

Relación entre las configuraciones electrónicas y la tabla periódica. Indique el número de **(a)** electrones de valencia en un átomo de bromo; **(b)** electrones $5p$ en un átomo de teluro; **(c)** electrones desapareados en un átomo de indio; **(d)** electrones $3d$ y $4d$ en un átomo de plata.

Solución

Determine el número atómico y la localización en la tabla periódica de cada elemento. Después establezca el significado de la localización.

(a) El bromo (Z = 35) está en el grupo 17. Hay *siete* electrones exteriores, o de valencia, en todos los átomos de este grupo.

(b) El teluro (Z = 52) está en el período 5 y el grupo 16. Hay seis electrones exteriores, dos de los cuales son s y los otros cuatro son p. La configuración electrónica de la capa de valencia del teluro es $5s^25p^4$; el átomo de teluro tiene *cuatro* electrones $5p$.

(c) El indio (Z = 49) está en el período 5 y el grupo 13. La configuración electrónica de sus capas más internas es $[Kr]4d^{10}$. Todos los electrones en esta configuración de capas internas están apareados. La configuración electrónica de la capa de valencia es $5s^2 5p^1$. Los dos electrones $5s$ están apareados y el electrón $5p$ desapareado. El átomo de indio tiene *un* único electrón desapareado.

(d) La plata (Z = 47) está en el período 5 y el grupo 11. El gas noble que cierra el período 4 es el kriptón, y la subcapa que se llena, la $4d$ ($4d^{10}$). Hay un electrón en el orbital $5s$; de manera que la configuración electrónica de la plata es

$$\text{Ag: }[Kr]4d^{10}5s^1$$

Por tanto, hay *diez* electrones $3d$ y *diez* electrones $4d$ en un átomo de plata.

Ejemplo práctico A: Para un átomo de Sn, indique el número de **(a)** capas electrónicas que están llenas o parcialmente llenas; **(b)** electrones $3p$; **(c)** electrones $5d$; **(d)** electrones desapareados.

Ejemplo práctico B: Indique el número de **(a)** electrones $3d$ en los átomos de Y; **(b)** electrones $4p$ en los átomos de Ge; y **(c)** electrones desapareados en los átomos de Au.

Resumen

La comprensión de la radiación electromagnética es importante para conocer la estructura atómica. La dispersión de la luz "blanca" produce un espectro continuo, un arco iris. Cuando se dispersa la luz emitida por átomos gaseosos excitados, forma un espectro de líneas, una serie de líneas de colores. El espectro de líneas más sencillo es el de los átomos de hidrógeno, que puede describirse mediante la ecuación de Balmer.

Para explicar los fenómenos a nivel atómico y molecular es necesario considerar la energía en pequeñas unidades discretas, los cuantos. Einstein utilizó la teoría cuántica para explicar el efecto fotoeléctrico y Bohr la aplicó a un modelo atómico que explica el espectro observado del hidrógeno.

La mecánica ondulatoria es una forma más sofisticada de la mecánica cuántica que la que utilizó Bohr. Las dos ideas que contribuyen a la mecánica ondulatoria son el concepto de De Broglie de la dualidad onda-partícula (ondas de materia) y el principio de incertidumbre de Heisenberg. Schrödinger utilizó estas ideas para desarrollar un nuevo modelo del átomo de hidrógeno.

Un aspecto esencial del átomo de Schrödinger es considerar al electrón como una onda de materia descrita mediante una ecuación de ondas. Las soluciones para esta ecuación se denominan funciones de onda, ψ, y son expresiones matemáticas que contienen parámetros denominados *números cuánticos*. Cuando se fijan estos números cuánticos, las funciones de onda resultantes se denominan *orbitales*. Los orbitales pueden utilizarse para describir regiones tridimensionales en los átomos en donde existe una probabilidad alta de encontrar a los electrones. Los tipos de orbitales específicos son s, p, d y f. Los parámetros clave que distinguen los diferentes orbitales son los tres números cuánticos n, ℓ, y m_ℓ. Para describir un electrón en un átomo es necesario un cuarto parámetro, que es el número cuántico de espín, m_s.

El modelo mecanocuántico de átomo de hidrógeno puede modificarse para aplicarlo a átomos multielectrónicos y, a través de un conjunto de tres reglas, se pueden asignar los electrones a los orbitales en las capas y subcapas principales. Estas asignaciones, las *configuraciones electrónicas*, se hacen en la Sección 9.11 por un procedimiento conocido como el principio de aufbau. Finalmente, se analiza la conexión entre las configuraciones electrónicas y la tabla periódica.

Ejemplo de recapitulación

Los hornos de microondas son cada vez más frecuentes en las cocinas de todo el mundo. También son útiles en el laboratorio de química, en particular para secar muestras en análisis químico. Un horno de microondas típico utiliza radiación de microondas con una longitud de onda de 12,2 cm.

¿Hay alguna transición electrónica *posible* en el átomo de hidrógeno que pueda producir radiación de microondas de longitud de onda 12,2 cm?

1. *Calcule la frecuencia de la radiación de microondas.* Las microondas son una forma de radiación electromagnética y por tanto viajan a la velocidad de la luz, $2{,}998 \times 10^8\ \text{ms}^{-1}$. Convierta la longitud de onda a metros y después utilice la ecuación $\nu = c/\lambda$.

$$\nu = \frac{2{,}998 \times 10^8\text{m s}^{-1}}{12{,}2 \text{ cm} \times 1 \text{ m}/100 \text{ cm}} = 2{,}46 \times 10^9 \text{ Hz}$$

2. *Calcule la energía asociada a un fotón de la radiación de microondas.* Esto es una aplicación directa de la ecuación de Planck.

$$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2{,}46 \times 10^9 \text{ s}^{-1} = 1{,}63 \times 10^{-24} \text{ J}$$

3. *Determine si hay alguna transición electrónica en el átomo de hidrógeno con una energía por fotón de $1{,}63 \times 10^{-24}$ J.* Utilice el diagrama de niveles de energía de Bohr para el átomo de hidrógeno de la Figura 9.14. Las diferencias de energía entre los niveles más bajos son del orden de 10^{-19} a 10^{-20} J. Es decir, órdenes de magnitud 10^4-10^5 veces mayores que la energía por fotón de $1{,}63 \times 10^{-24}$ J del apartado 2. Sin embargo, observe que las diferencias de energía se hacen más pequeñas progresivamente cuanto mayor es el número de la órbita. Cuando n se aproxima a ∞, las diferencias de energía se aproximan a cero, y algunas transiciones entre órbitas de orden elevado corresponderán a radiación de microondas (*véase también el Ejercicio 101*).

Atención a... Láseres de He-Ne



◄ Láser de helio-neón utilizado como un escáner de código de barras.

Los láseres aparecen en todas partes, desde lectores de códigos de barras en la caja del supermercado hasta el mantenimiento del control de calidad en líneas de montaje de las fábricas. Los láseres se utilizan en reproductores de discos compactos, instrumentos de laboratorio, y cada vez más como instrumental en cirugía. La palabra *láser* es un acrónimo de ***light amplification by stimulated emission of radiation*** (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación).

Piense en un anuncio de neón. Una descarga eléctrica produce electrones de alta energía que chocan con los átomos de Ne y excitan algunos electrones del Ne a un estado de energía más alto. Cuando un electrón excitado en un átomo de Ne vuelve a un orbital de energía más bajo emite un fotón de luz. Aunque conocemos *por término medio* cuánto tiempo permanecen los átomos de Ne en un estado excitado, no sabemos con precisión cuando un átomo emitirá un fotón, ni la dirección en que se emite. La emisión de luz en un anuncio de neón es un proceso espontáneo al azar. La Figura 9.36a describe la emisión de luz *espontánea*.

De la misma forma que un anuncio de neón, un láser de helio-neón también produce luz roja (633 nm), pero ya no hay más semejanzas entre ellos. El láser He-Ne funciona de acuerdo con el siguiente principio: si un fotón de 633 nm interacciona con un átomo de Ne excitado *antes* de que el átomo emita espontáneamente un fotón, el átomo será inducido o *estimulado* a emitir su fotón en el momento preciso de la interacción. Además, este segundo fotón será *coherente*, o estará en *fase* con el primero; es decir, las crestas y los valles de las dos ondas coincidirán exactamente. La emisión de luz *estimulada* se describe en la Figura 9.36b.

Un láser He-Ne consta de un tubo que contiene una mezcla helio-neón a una presión de alrededor de 1 mmHg. En un extremo del tubo hay un espejo totalmente reflectante y en el otro extremo, un espejo que permite salir aproximadamente un 1% de la luz que incide sobre él. Se utiliza una descarga eléctrica para producir átomos de He excitados. Estos átomos transfieren su energía de excitación a otros átomos de Ne a través de colisiones. Los átomos de Ne alcanzan un estado *metaestable*, un estado excitado que es estable durante un tiempo relativamente largo antes de producirse la emisión espontánea de un fotón. La mayor parte de los átomos de Ne deben permanecer "bombeados" a este estado metaestable durante la operación del láser.

Después de la primera pérdida espontánea de un fotón, otros átomos excitados pierden fotones de la misma frecuencia y en fase con el fotón inicial. Esto es semejante a una fila de piezas de dominó cuando se empuja la primera. Este es el comienzo de la formación del haz láser. Como se muestra en la Figura 9.37, el haz *se amplifica* cuando rebota hacia atrás y hacia delante entre los dos espejos. La emisión es la parte del haz láser que escapa a través del espejo parcialmente reflectante. Como los fotones de luz viajan en fase y en la misma dirección, la luz láser puede producirse con mucha mayor intensidad de la que normalmente se tendría con la emisión de luz espontánea.

A continuación se muestran las transiciones que producen (1) átomos de He excitado, (2) átomos de Ne en el estado metaestable, y (3) luz láser. Después de la emisión de luz láser, (4) los átomos de Ne vuelven al estado fundamental por medio de dos transiciones adicionales. Los átomos de Ne en el estado fundamental son bombeados de nuevo a un estado metaestable por colisiones con átomos de He excitados. (Los símbolos * y ‡ representan especies excitadas electrónicamente.)

$$\text{(1)}\quad \underset{1s^2}{\text{He}} \xrightarrow{e^-} \underset{1s^1 2s^1}{\text{He}^*}$$

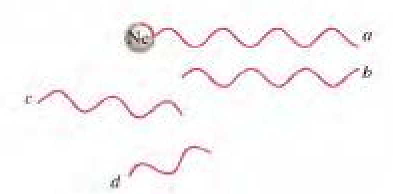
$$\text{(2)}\quad \text{He}^* + \underset{[\text{He}]2s^2 2p^6}{\text{Ne}} \longrightarrow \text{He} + \underset{[\text{He}]2s^2 2p^5 5s^1}{\text{Ne}^*} \ \text{(metaestable)}$$

$$\text{(3)}\quad \text{Ne}^* \longrightarrow \underset{[\text{He}]2s^2 2p^5 3p^1}{\text{Ne}^{\ddagger}} + \underset{(633\ \text{nm})}{h\nu}$$

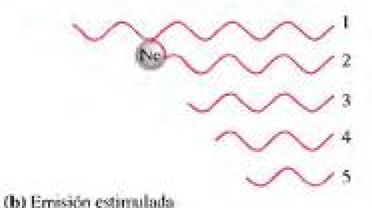
$$\text{(4)}\quad \text{Ne}^{\ddagger} \longrightarrow \longrightarrow \text{Ne} \ \text{(vuelta a la etapa 2)}$$

Términos clave

bloque *d* (9.12)
bloque *f* (9.12)
bloque *p* (9.12)
bloque *s* (9.12)
capa (nivel) electrónica principal (9.7)
carga nuclear efectiva, Z_{ef} (9.10)
configuración electrónica (9.11)
constante de Planck, *h* (9.3)
cuanto (9.3)
diagrama de niveles de energía (9.4)
diagrama de orbitales (9.11)
difracción (9.1)
ecuación de Schrödinger (9.6)
efecto fotoeléctrico (9.3)
electrones de valencia (9.11)

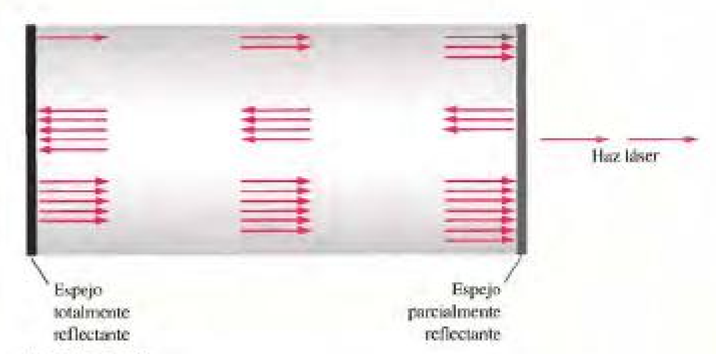


(a) Emisión espontánea



(b) Emisión estimulada

◀ **FIGURA 9.36**
Emisión de luz espontánea y estimulada de los átomos de Ne
(a) Las ondas *a, b, c, y d*, aunque tienen la misma frecuencia y longitud de onda, son emitidas en direcciones diferentes. Las ondas *a* y *b* no están en fase. Las crestas de una onda se alinean con los valles de la otra. Las dos ondas se anulan y no transmiten energía. **(b)** El fotón **(1)** interacciona con un átomo de Ne en un estado de energía metaestable y lo estimula para que emita el fotón (2). El fotón (2) estimula otro átomo de Ne para que emita el fotón (3), y así sucesivamente. Estas ondas son coherentes o en fase. Las crestas y los valles de las ondas se ajustan perfectamente.

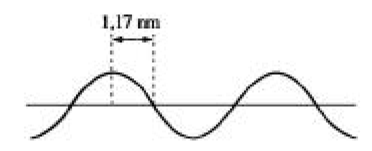


▲ **FIGURA 9.37**
Funcionamiento de un láser de He-Ne
Este dibujo corresponde a un tubo láser hipotético dividido arbitrariamente en tres secciones que representan la misma parte del tubo en diferentes momentos. Arriba a la izquierda, un fotón de 633 nm (⟶) estimula la emisión de luz en un átomo excitado de Ne. Ahora hay dos fotones, y uno de ellos a su vez estimula la emisión de un tercer fotón. Los fotones se reflejan en el espejo de la derecha; en el centro se muestra su recorrido por el tubo en dirección opuesta. Tres fotones se amplifican a cinco. En la parte inferior, los cinco fotones se amplifican a siete, y así sucesivamente. Una pequeña parte de los fotones se dibuja abandonando el tubo como haz láser.

energía residual (9.6)
espectros atómicos (de líneas) (9.2)
espín del electrón (9.9)
estado excitado (9.4)
estado fundamental (9.4)
fotón (9.3)
frecuencia, ((9.1)
función de onda, ((9.6)
función de onda angular, *Y* (9.6)
función de onda radial, *R* (9.6)
hercio, Hz (9.1)
longitud de onda, ((9.1)
notación *spdf* (9.1)
números cuánticos (9.4)
onda (9.1)
onda estacionaria (9.6)
orbital (9.6)
orbitales degenerados (9.7)
principio de aufbau (9.11)
principio de exclusión de Pauli (9.11)
principio de incertidumbre de Heisenberg (9.5)
radiación electromagnética (9.1)
regla de Hund (9.11)
subcapa (subnivel) (9.7)

Cuestiones de repaso

1. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** λ; **(b)** ν; **(c)** h; **(d)** ψ; **(e)** número cuántico principal, n.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** espectro atómico (de líneas); **(b)** efecto fotoeléctrico; **(c)** onda de materia; **(d)** principio de incertidumbre de Heisenberg; **(e)** espín del electrón; **(f)** principio de exclusión de Pauli.
3. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** frecuencia y longitud de onda; **(b)** luz ultravioleta e infrarroja; **(c)** espectro continuo y discontinuo; **(d)** onda viajera y estacionaria; **(e)** número cuántico y orbital; **(f)** notación *spdf* y diagrama de orbitales; **(g)** bloque *s* y bloque *p*; **(h)** grupo principal y elemento de transición.
4. Convierta cada una de las siguientes longitudes de onda en la unidad indicada.
   (a) 1625 Å = ___ nm
   (b) 3880 Å = ___ μm
   (c) $7{,}27 \times 10^{-3}$ m = ___ nm
   (d) 546 nm = ___ m
   (e) 1,12 cm = ___ nm
   (f) $2{,}6 \times 10^{4}$ Å = ___ cm
5. ¿Cuáles son las longitudes de onda, expresadas en metros, asociadas con radiación de las siguientes frecuencias? ¿A qué región del espectro electromagnético pertenece cada radiación?
   (a) $6{,}8 \times 10^{12}\ s^{-1}$
   (b) $9{,}8 \times 10^{15}\ s^{-1}$
   (c) $2{,}54 \times 10^{7}$ Hz
   (d) $1{,}07 \times 10^{8}$ Hz
6. A continuación se representa una onda electromagnética hipotética. ¿Cuál es la longitud de onda de esta radiación?



7. Para la onda electromagnética descrita en el Ejercicio 6, ¿cuáles son **(a)** la frecuencia en hercios, y **(b)** la energía en julios por fotón?
8. Para la radiación electromagnética transmitida en el vacío, establezca si cada una de las siguientes propiedades es directamente proporcional, inversamente proporcional o independiente de la frecuencia: **(a)** velocidad; **(b)** longitud de onda; **(c)** energía por mol. Justifíquelo.
9. Utilice la ecuación de Balmer (9.2) para determinar
   (a) la frecuencia, en s^{-1}, de la radiación correspondiente a $n = 5$;
   (b) la longitud de onda, en nanómetros, de la línea de la serie de Balmer correspondiente a $n = 7$;
   (c) el valor de n correspondiente a la línea de la serie de Balmer a 380 nm.
10. ¿Cómo tendría que modificarse la ecuación de Balmer (9.2) para predecir líneas en el espectro infrarrojo del hidrógeno? [*Sugerencia:* compare las Ecuaciones (9.2) y (9.6).]
11. Utilice la Ecuación de Planck (9.3) para determinar
    (a) la energía, en julios por fotón, de la radiación de frecuencia, $8{,}62 \times 10^{15} s^{-1}$;
    (b) la energía, en kilojulios por mol, de la radiación de frecuencia $1{,}53 \times 10^{14} s^{-1}$.
12. Utilice la Ecuación de Planck (9.3) para determinar
    (a) la frecuencia, en hercios de la radiación que tiene una energía de $4{,}18 \times 10^{-21}$ J/fotón;
    (b) la longitud de onda, en nanómetros, de la radiación con 215 kJ/mol de energía.
13. ¿Cuál es el valor de ΔE para la transición de un electrón desde $n = 5$ a $n = 3$ en un átomo de hidrógeno de Bohr? ¿Cuál es la frecuencia de la línea espectral producida?
14. Si viajan a la misma velocidad, ¿cuál de las siguientes ondas de materia tiene la longitud de onda *más larga*? Justifíquelo. **(a)** electrón; **(b)** protón; **(c)** neutrón; **(d)** partícula (He^{2+}).
15. Indique un valor posible para el número o números cuánticos que faltan en cada uno de los siguientes conjuntos.
    (a) $n = 3, \ell = 1, m_\ell = ?$;
    (b) $n = 4, \ell = ?, m_\ell = -1$;
    (c) $n = ?, \ell = 1, m_\ell = +1$.
16. Escriba los valores correspondientes a n y ℓ para cada uno de los siguientes orbitales. **(a)** 4*s*; **(b)** 3*p*; **(c)** 5*f*; **(d)** 3*d*.
17. ¿Cuál o cuáles de los siguientes conjuntos de números cuánticos *no* están permitidos? ¿Por qué?
    (a) $n = 3, \ell = 2, m_\ell = -1$
    (b) $n = 2, \ell = 3, m_\ell = -1$
    (c) $n = 3, \ell = 0, m_\ell = +1$
    (d) $n = 6, \ell = 2, m_\ell = -1$
    (e) $n = 4, \ell = 4, m_\ell = +4$
    (f) $n = 4, \ell = 3, m_\ell = -1$
18. ¿Cuántos orbitales puede haber de cada uno de los siguientes tipos de orbital? Justifíquelo.
    (a) 2*s*; **(b)** 3*f*; **(c)** 4*p*; **(d)** 5*d*; **(e)** 5*f*; **(f)** 6*p*
19. Utilice la notación *spdf* para escribir la configuración electrónica completa de **(a)** bromo; **(b)** azufre; **(c)** antimonio; **(d)** silicio. No utilice símbolos como [Ne] o [Ar] para las configuraciones internas de gas noble.
20. Indique el número de electrones desapareados en un átomo de **(a)** magnesio; **(b)** talio; **(c)** teluro; **(d)** aluminio.
21. Utilice la tabla periódica de la contraportada delantera e identifique **(a)** un metal del grupo principal; **(b)** un no metal del grupo principal; **(c)** un gas noble; **(d)** un elemento del bloque *d*; **(e)** un elemento de transición interna.
22. Utilice la tabla periódica como guía para escribir las configuraciones electrónicas de **(a)** In; **(b)** Cd; **(c)** Sb; **(d)** Au. Compare sus resultados con las configuraciones electrónicas que se muestran en el Apéndice D.
23. Utilice la Figura 9.35 como guía para indicar el número de **(a)** electrones 4*s* en el K; **(b)** electrones 5*p* en el I; **(c)** electro-

nes $3d$ en el Zn; **(d)** electrones $2p$ en el S; **(e)** electrones $4f$ en el Pb; **(f)** electrones $3d$ en el Ni.

24. Los diagramas que se muestran a continuación ayudan a resumir algunas ideas sobre las configuraciones electrónicas de los elementos. Los diagramas contienen algunos aspectos marcados con un signo (?) y otros con guiones verticales. Cambie cada (?) por el símbolo del elemento adecuado o configuración interna de gas noble. Utilice los términos de la siguiente lista para asociar una etiqueta a cada guión vertical. Puede utilizar sólamente una vez cada etiqueta, y descubrirá que algunas etiquetas son inadecuadas.

(a) un electrón desapareado	**(b)** una subcapa llena
(c) una capa de valencia	**(d)** un electrón de valencia
(e) una subcapa f	**(f)** una capa principal
(g) una subcapa medio llena	**(h)** un orbital d
(i) una subcapa p	**(j)** una subcapa d
(k) un par de electrones	**(l)** una subcapa s

1. (?): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

2. Nb: [?] [↑ | ↑ | ↑ | ↑ |] [↑]

3. (?): [?] $4d$ [↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓] [↑↓] [↑↓ | ↑↓ | ↑]

4. (?): [?] $5f$ [↑ | ↑ | ↑ | | | |] [↑ | | | |] [↑↓]

Ejercicios

Radiación electromagnética

25. El espectro del magnesio tiene una línea a 266,8 nm. ¿Cuál o cuáles de estas proposiciones son correctas en relación a esta radiación? Justifíquelo.

(a) Su frecuencia es más alta que la correspondiente a la radiación con longitud de onda 402 nm.
(b) Es visible al ojo.
(c) Su velocidad en el vacío es mayor que la de la luz roja de longitud de onda 652 nm.
(d) Su longitud de onda es más larga que la de los rayos X.

26. La línea más intensa del espectro de cerio está a 418,7 nm.

(a) Determine la frecuencia de la radiación que produce esta línea.
(b) ¿En qué región del espectro electromagnético aparece esta línea?
(c) ¿Es visible al ojo? En caso afirmativo, ¿qué color tiene? En caso negativo, ¿tiene una energía más alta o más baja que la luz visible?

27. *Sin hacer cálculos detallados,* determine cuál de las siguientes longitudes de onda representa la luz de frecuencia *más alta:* **(a)** $5,9 \times 10^{-4}$ cm; **(b)** 1,13 nm; **(c)** 860 Å; **(d)** 6,92 μm.

28. *Sin hacer cálculos detallados*, ordene las siguientes fuentes de radiación electromagnética en orden de frecuencia creciente: **(a)** una luz roja de tráfico; **(b)** un transmisor de radio de 91,9 MHz; **(c)** luz de frecuencia $3,0 \times 10^{14}\ s^{-1}$; **(d)** luz de longitud de onda 485 Å.

29. ¿Cuánto tarda la luz del sol, situado a 150 millones de kilómetros, en llegar a la Tierra?

30. En astronomía, las distancias se miden en *años-luz*, la distancia que la luz recorre en un año. ¿Cuál es la distancia de un año-luz expresada en kilómetros?

Espectros atómicos

31. Calcule las longitudes de onda, en nanómetros, de las cuatro primeras líneas de la serie de Balmer del espectro del hidrógeno, comenzando con la componente de longitud de onda *más larga*.

32. En el espectro del hidrógeno se detecta una línea a 1880 nm. ¿Es una línea de la serie de Balmer? Justifíquelo.

33. ¿Qué valor de n en la Ecuación (9.2) corresponde a la línea de la serie de Balmer a 389 nm?

34. La serie de Lyman del espectro del hidrógeno puede representarse por la ecuación

$$\nu = 3,2881 \times 10^{15}\ s^{-1}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (\text{donde } n = 2, 3, \ldots)$$

(a) Calcule las líneas de esta serie de longitudes de onda máxima y mínima, en nanómetros.
(b) ¿Cuál es el valor de n que corresponde a la línea espectral a 95,0 nm?
(c) ¿Hay alguna línea a 108,5 nm? Justifíquelo.

Teoría cuántica

35. Una determinada radiación tiene una longitud de onda de 474 nm. ¿Cuál es la energía, expresada en julios de **(a)** un fotón; **(b)** un mol de fotones de esta radiación?

36. ¿Cuál es la longitud de onda, en nanómetros, de la luz con un contenido de energía de 1799 kJ/mol? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz?

37. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de las siguientes radiaciones electromagnéticas tiene la energía *mayor* por fotón y cuál tiene la *menor:* **(a)** 662 nm; **(b)** $2,1 \times 10^{-5}$ cm; **(c)** 3,58 μm; **(d)** $4,1 \times 10^{-6}$ m.

38. *Sin hacer cálculos detallados,* ordene las siguientes formas de radiación electromagnética en orden *creciente* de energía por mol de fotones: **(a)** radiación de $\nu = 3,0 \times 10^{15}$ s^{-1}; **(b)** una lámpara infrarroja de calefacción; **(c)** radiación que tiene $\lambda = 7000$ Å; **(d)** rayos X odontológicos.

39. ¿En qué región del espectro electromagnético se espera encontrar radiación con una energía por fotón 100 veces mayor que la asociada con radiación de 988 nm?

40. Las lámparas de vapor de sodio a alta presión se utilizan en el alumbrado de las calles. Las dos líneas más intensas del espectro de sodio están a 589,00 y 589,59 nm. ¿Cuál es la *diferencia* de energía por fotón entre las radiaciones correspondientes a estas dos líneas?

El efecto fotoeléctrico

41. La luz de frecuencia más baja que produce efecto fotoeléctrico se llama frecuencia *umbral.*
(a) La frecuencia umbral para el indio es $9,96 \times 10^{14}$s^{-1}. ¿Cuál es la energía, en julios, de un fotón de esta radiación?
(b) ¿Producirá el indio efecto fotoeléctrico con luz ultravioleta? ¿con luz infrarroja? Justifíquelo.

42. Sir James Jeans describió el efecto fotoeléctrico de esta forma: "No sólo prohíbe matar dos pájaros con una piedra sino matar un pájaro con dos piedras". Comente el motivo de esta analogía en relación a la última nota al margen de la Sección 9.3.

El átomo de Bohr

43. Utilice la descripción del átomo de Bohr dada en el texto para determinar **(a)** el radio, en nanómetros, de la sexta órbita de Bohr para el hidrógeno; **(b)** la energía del electrón, en julios, cuando el electrón está en esta órbita.

44. Cuando se excita un electrón desde la primera hasta la tercera órbita de Bohr, calcule el aumento en **(a)** la distancia al núcleo y **(b)** la energía.

45. ¿Cuáles son: **(a)** la frecuencia, en s^{-1}; y **(b)** la longitud de onda, en nanómetros, de la luz emitida cuando el electrón de un átomo de hidrógeno cae desde el nivel $n = 7$ a $n = 4$?; **(c)** ¿en qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz?

46. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de las siguientes transiciones electrónicas requiere que un átomo de hidrógeno *absorba* mayor cantidad de energía: desde **(a)** $n = 1$ a $n = 2$; **(b)** $n = 2$ a $n = 4$; **(c)** $n = 3$ a $n = 9$; **(d)** $n = 10$ a $n = 1$.

47. Determine para el átomo de hidrógeno de Bohr
(a) el radio de la órbita $n = 4$;
(b) si existe una órbita con un radio de 4,00 Å;
(c) la energía del nivel correspondiente a $n = 8$;
(d) si existe un nivel de energía a $-25,00 \times 10^{-17}$ J.

48. *Sin hacer cálculos detallados,* indique cuál de las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno produce la *emisión* de luz de longitud de onda *más larga.*
(a) $n = 4$ a $n = 3$; **(b)** $n = 1$ a $n = 2$; **(c)** $n = 1$ a $n = 6$; **(d)** $n = 3$ a $n = 2$.

49. ¿Qué transición electrónica en el átomo de hidrógeno, empezando desde la órbita $n = 7$, producirá luz infrarroja de longitud de onda 2170 nm?

50. ¿Qué transición electrónica del átomo de hidrógeno, que termina en la órbita $n = 5$, produce luz de 3740 nm de longitud de onda?

Dualidad onda-partícula

51. ¿Qué tipo de partícula posee suficiente velocidad para producir ondas de materia de longitud de onda del orden de 1 nm, el protón o el electrón? Justifique su razonamiento.

52. ¿Cuál debe ser la velocidad, en metros por segundo, de un haz de electrones si poseen una longitud de onda de De Broglie de 1 μm?

53. Calcule la longitud de onda de De Broglie, en nanómetros, asociada con una pelota de béisbol de 145 g que se mueve con una velocidad de 168 km/h. ¿Cómo es esta longitud de onda comparada con las dimensiones nucleares o atómicas habituales?

54. ¿Cuál es la longitud de onda, en nanómetros, asociada con un automóvil de 1000 kg que viaja con una velocidad de 25 m/s, es decir, considerando el automóvil como una onda de materia? Comente la posibilidad de hacer una medida experimental de esta longitud de onda.

El principio de incertidumbre de Heisenberg

55. Describa los puntos en los que el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno contradice el principio de incertidumbre de Heisenberg.

56. Aunque Einstein hizo algunas contribuciones en los inicios de la teoría cuántica, nunca fue capaz de aceptar el principio de incertidumbre de Heisenberg y dijo que, "Dios no juega a los dados con el Universo". ¿Qué supone que quiso decir Einstein con esta frase? En respuesta al comentario de Einstein, se atribuye a Niels Bohr la frase, "Albert, deja de decir a Dios lo que debe hacer". ¿Qué supone que Bohr quiso decir con esta frase?

57. Se acelera un protón hasta una velocidad que es la décima parte de la velocidad de la luz, y esta velocidad puede medirse con una precisión de ±1%. ¿Cuál es la incertidumbre en la posición de este protón?

58. Demuestre que el principio de incertidumbre no es significativo cuando se aplica a objetos grandes, tales como automóviles. Suponga que m se conoce con precisión; asigne un valor razonable a la incertidumbre en la posición o a la incertidumbre en la velocidad y estime un valor de la otra.

59. ¿Cuál debe ser la velocidad de los electrones si su longitud de onda asociada es igual al radio de la primera órbita de Bohr del átomo de hidrógeno?

60. ¿Cuál debe ser la velocidad de los electrones si su longitud de onda asociada es igual a la de la línea de longitud de onda *más larga* de la serie de Lyman?

(*Sugerencia: véase* la Figura 9.14.)

Mecánica ondulatoria

61. Una onda estacionaria en una cuerda de 42 cm de longitud tiene un *total* de seis nodos (incluyendo los de los extremos). ¿Cuál es la longitud de onda, en centímetros, de esta onda estacionaria?

62. ¿Cuál es la longitud de una cuerda que tiene una onda estacionaria con cuatro nodos (incluyendo los de los extremos) y $\lambda = 17$ cm?

63. En una cuerda de guitarra pulsada, la frecuencia de la onda estacionaria de longitud de onda *más larga* se llama *frecuencia fundamental*. La onda estacionaria con un nodo interior se llama primer *sobretono*, y así sucesivamente. ¿Cuál es la longitud de onda del segundo sobretono de una cuerda de guitarra de 61 cm?

64. En el modelo de partícula en una caja, ¿cuál es la longitud de onda del tercer sobretono de una caja de longitud 100 pm? (*Sugerencia*: *véase* el Ejercicio 63.)

65. Describa algunas diferencias entre las órbitas del átomo de Bohr y los orbitales del átomo mecanocuántico. ¿Hay alguna semejanza?

66. La mayor probabilidad de encontrar el electrón en un pequeño elemento de volumen del orbital 1s del átomo de hidrógeno está en el núcleo. Además, la distancia más probable al núcleo es 53 pm. ¿Cómo puede poner de acuerdo estas dos proposiciones?

Números cuánticos y orbitales electrónicos

67. Seleccione la respuesta correcta y explique su razonamiento. Un electrón que tiene $n = 3$ y $m_\ell = 0$ **(a)** debe tener $m_s = +\frac{1}{2}$; **(b)** debe tener $\ell = 1$; **(c)** puede tener $\ell = 0$, 1 o 2; **(d)** debe tener $\ell = 2$.

68. Indique un valor aceptable para cada uno de los números cuánticos que faltan.

(a) $n = 3, \ell = ?, m_\ell = 2, m_s = +\frac{1}{2}$

(b) $n = ?, \ell = 2, m_\ell = -1, m_s = -\frac{1}{2}$

(c) $n = 4, \ell = 2, m_\ell = 0, m_s = ?$

(d) $n = ?, \ell = 0, m_\ell = ?, m_s = ?$

69. ¿Qué tipo de orbitales (es decir, 3s, 4p, ...) designan los siguientes grupos de números cuánticos?

(a) $n = 5, \ell = 1, m_\ell = 0$

(b) $n = 4, \ell = 2, m_\ell = -2$

(c) $n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0$

70. ¿Cuál o cuáles de las siguientes proposiciones son correctas para un electrón con $n = 4$ y $m_\ell = -2$? Justifíquelo.

(a) El electrón está en la cuarta capa principal.

(b) El electrón puede estar en un orbital d.

(c) El electrón puede estar en un orbital p.

(d) El electrón debe tener $m_s = +\frac{1}{2}$.

71. En relación con los electrones distribuidos en capas, subcapas y orbitales de un átomo, ¿cuántos electrones pueden tener en

(a) $n = 3, \ell = 2, m_\ell = 0$, y $m_s = +\frac{1}{2}$?

(b) $n = 3, \ell = 2$, and $m_\ell = 0$?

(c) $n = 3$ y $\ell = 2$?

(d) $n = 3$?

(e) $n = 3, \ell = 2$, y $m_s = +\frac{1}{2}$?

72. En relación al concepto de subcapas y orbitales,

(a) ¿Cuántas subcapas se encuentran en el nivel $n = 4$?

(b) ¿Cuáles son los nombres de las subcapas en el nivel $n = 3$?

(c) ¿Cuántos orbitales tienen los valores $n = 4, \ell = 3$?

(d) ¿Cuántos orbitales tienen los valores $n = 4, \ell = 3$, y $m_\ell = -2$?

(e) ¿Cuál es el número total de orbitales en el nivel $n = 4$?

Forma de los orbitales y probabilidad radial

73. Calcule el valor finito de r, en función de a_0, para el que tiene lugar el nodo en la función de ondas del orbital 2s de un átomo de hidrógeno.

74. Calcule el valor finito de r, en función de a_0, para el que tiene lugar el nodo en la función de ondas del orbital 2s de un ion Li^{2+}.

75. Demuestre que la probabilidad de encontrar un electrón $2p_y$ en el plano xz es cero.

76. Demuestre que la probabilidad de encontrar un electrón $3d_{xz}$ en el plano xy es cero.

77. Represente en dos dimensiones la función $Y(\theta, \phi)$ para el orbital p_x en el plano xy.

78. Represente en dos dimensiones la función $Y(\theta, \phi)$ para el orbital p_y en el plano xy.

79. Represente en dos dimensiones la función $Y^2(\theta, \phi)$ para el orbital p_x en el plano xy.

80. Represente en dos dimensiones la función $Y^2(\theta, \phi)$ para el orbital p_y en el plano xy.

81. Utilizando un método gráfico, demuestre que en un átomo de hidrógeno, el radio para el que la probabilidad de encontrar un electrón es máxima, es a_0 (53 pm).

82. Utilice un método gráfico u otro procedimiento para demostrar que en un ion Li^{2+} el radio para el que la probabilidad de encontrar un electrón es máxima, es $\frac{a_0}{3}$ (18 pm).

Configuraciones electrónicas

83. ¿Cuál de los siguientes diagramas de orbitales es el correcto para la configuración electrónica del estado fundamental del fósforo? Explique lo que está equivocado en los demás.

(a) [Ne] 3s: [↑↑] 3p: [↑][↑][↑]

(b) [Ne] 3s: [↑↓] 3p: [↑][↑][↑]

(c) [Ne] 3s: [↑↓] 3p: [↑↓][↑][ ]

(d) [Ne] 3s: [↑↓] 3p: [↑][↑][↓]

84. ¿Cuál de los siguientes diagramas de orbitales es el correcto para la configuración electrónica del estado fundamental del molibdeno? Explique lo que está equivocado en los demás.

(a) [Ar] 3d: [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓] 3f: [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]

(b) [Kr] 4d: [↑][↑][↑][↑][↑] 5s: [↑]

(c) [Kr] 4d: [↑][↑][↑][↑][↑] 5s: [↑↓]

(d) [Ar] 3d: [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑↓] 4s: [↑↓] 4p: [↑↓][↑↓][↑↓] 4d: [↑↓][↑][↑][↑][↑]

85. Utilice las reglas básicas de las configuraciones electrónicas para indicar el número de **(a)** electrones desapareados en un átomo de P; **(b)** electrones 3d en un átomo de Br; **(c)** electrones 4p en un átomo de Ge; **(d)** electrones 6s en un átomo de Ba; **(e)** electrones 4f en un átomo de Au.

86. Utilice el diagrama de orbitales para indicar la distribución de electrones entre los orbitales en **(a)** la subcapa 4p del Br; **(b)** la subcapa 3d del Co^{2+}, sabiendo que los dos electrones perdidos son 4s; **(c)** la subcapa 5d de Pb.

87. Basándose en la tabla periódica y las reglas de las configuraciones electrónicas, indique el número de **(a)** electrones 2p en el N; **(b)** electrones 4s en el Rb; **(c)** electrones 4d en el As; **(d)** electrones 4f en el Au; **(e)** electrones desapareados en el Pb; **(f)** elementos en el Grupo 14 de la tabla periódica; **(g)** elementos en el sexto período de la tabla periódica.

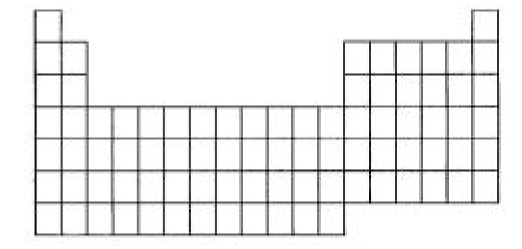
88. De acuerdo con la relación entre las configuraciones electrónicas y la tabla periódica, indique el número de **(a)** los electrones de la capa externa de un átomo de Sb; **(b)** los electrones en la cuarta capa electrónica principal del Pt; **(c)** elementos cuyos átomos tienen seis electrones en la capa externa; **(d)** electrones desapareados en un átomo de Te; **(e)** elementos de transición en el sexto período.

89. El elemento al que más estrechamente debe parecerse el elemento 114 recientemente descubierto es el Pb.

(a) Escriba la configuración electrónica del Pb.

(b) Proponga una configuración electrónica posible para el elemento 114.

90. Sin referirse a ninguna tabla ni lista en el texto, marque en la tabla periódica en blanco un lugar adecuado para cada uno de los siguientes elementos: **(a)** el gas noble del quinto período; **(b)** un elemento del sexto período cuyos átomos tienen tres electrones p desapareados; **(c)** un elemento de bloque d que tenga un electrón 4s; **(d)** un elemento del bloque p que es un metal.



Ejercicios avanzados y de recapitulación

91. Deduzca la ecuación de Balmer a partir de la ecuación (9.6).

92. La radiación electromagnética puede transmitirse en el vacío o a través del espacio vacío. ¿Puede transmitirse el calor o el sonido de forma semejante? Justifíquelo.

93. La *función trabajo* es la energía que se debe proporcionar a un material fotoeléctrico para que pierda un electrón. La frecuencia del fotón correspondiente es la frecuencia umbral. Cuanto mayor es la energía de la radiación incidente, más energía cinética tienen los electrones en su movimiento de salida de la superficie. La función trabajo para el mercurio es equivalente a 435 kJ/mol de fotones.

(a) ¿Puede producirse el efecto fotoeléctrico con mercurio utilizando luz visible? Justifíquelo.
(b) ¿Cuál es la energía cinética, en julios, de los electrones emitidos cuando la luz de 215 nm incide sobre una superficie de mercurio?
(c) ¿Cuál es la velocidad, en metros por segundo, de los electrones emitidos en **(b)**?

94. Las lámparas de infrarrojo se utilizan en las cafeterías para mantener la comida caliente. ¿Cuántos fotones por segundo produce una lámpara de infrarrojo que consume energía a la velocidad de 95 W (vatios) (95 J/s) siendo 14% la eficiencia en la conversión de esta energía en radiación infrarroja? Suponga que la radiación tiene una longitud de onda de 1525 nm.

95. En 5,0 s, una fuente de luz de 75 vatios emite $9{,}91 \times 10^{20}$ fotones de una radiación monocromática (de una única longitud de onda). ¿Cuál es el color de la luz emitida?

96. El término "salto cuántico" describe coloquialmente un cambio muy significativo con respecto a cambios en incrementos, más graduales; tiene un significado semejante a un "golpe de mar". Realizar un salto cuántico ¿significa lo mismo cuando se aplica a sucesos a nivel atómico o molecular? Justifíquelo.

97. La serie de Pfund del espectro del hidrógeno tiene como componente de longitud de onda *más larga* una línea a 7400 nm. Describa las transiciones electrónicas que se producen en esta serie. Es decir, describa el número cuántico que es común en esta serie.

98. ¿Cuáles son las dos órbitas del átomo de hidrógeno de Bohr entre las que el electrón cae para producir luz de longitud de onda de 1876 nm?

99. Utilice las relaciones adecuadas del capítulo para determinar la longitud de onda de la línea del espectro de emisión del He^+ que resulta de la transición electrónica desde $n = 5$ a $n = 2$.

100. Dibuje un diagrama de niveles de energía que represente todas las líneas que pueden aparecer en el espectro de emisión de los átomos de hidrógeno que caen desde el estado excitado $n = 5$ hasta el estado fundamental $n = 1$.

101. Véase el ejemplo de recapitulación. Suponga que la radiación de microondas pudiera estar producida por una transición electrónica desde la órbita de Bohr $(n + 1)$ a la órbita n. ¿Cuál es el valor de n?

102. Un átomo en el que uno de los electrones de la capa externa se excita hasta un nivel cuántico (n) muy alto se llama átomo de "Rydberg alto". En cierta forma, todos estos átomos se parecen al átomo de hidrógeno de Bohr con su electrón en una órbita de número (cuántico) alto. Explique por qué debería esperarse que fuera así.

103. Si fueran válidas todas las reglas de las configuraciones electrónicas, ¿cuál sería la configuración electrónica del cesio si **(a)** hubiera *tres* posibilidades para el espín del electrón? **(b)** el número cuántico ℓ pudiera tomar el valor n?

104. El ozono, O_3, absorbe radiación ultravioleta y se disocia en moléculas de O_2 y átomos O: $O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$. Una muestra de aire de 1,00 L a 22 °C y 748 mm Hg contiene 0,25 ppm de O_3. ¿Qué energía, expresada en julios, debe absorber esta muestra de aire si todas las moléculas de O_3 están disociadas? Suponga que cada fotón absorbido produce la disociación de una molécula de O_3, y que la longitud de onda de la radiación es 254 nm.

105. En la década de 1970, las señales de radio del *Voyager I* fueron emitidas a una frecuencia de 8,4 GHz (gigahercios). Esta radiación se recibió en la Tierra mediante una antena capaz de detectar señales tan débiles como 4×10^{-21} W (1 vatio = 1 J/s). ¿Cuántos fotones por segundo representa este límite de detección?

106. Algunos compuestos metálicos dan color a la llama: por ejemplo, los compuestos de sodio, amarillo; litio, rojo; bario, verde. Se puede utilizar el "ensayo a la llama" para detectar estos elementos.

(a) En una llama a la temperatura de 800 °C, ¿pueden proporcionar las colisiones, entre átomos gaseosos con energías cinéticas medias, la energía necesaria para la emisión de luz visible?
(b) Si no es así, ¿cómo se tiene en cuenta la energía de excitación?

107. El momento angular de un electrón en el átomo de hidrógeno de Bohr es mur, donde m es la masa del electrón, u, su velocidad, y r, el radio de la órbita de Bohr. El momento angular puede tomar sólamente los valores $nh/2\pi$, donde n es un número entero, el número de la órbita de Bohr. Demuestre que las *circunferencias* de las diferentes órbitas de Bohr son múltiplos enteros de las longitudes de onda asociadas al electrón considerado como onda de materia.

108. Combine las ideas del Ejercicio 107 y otros datos proporcionados en el texto para un electrón en la tercera órbita ($n = 3$) de un átomo de hidrógeno, para obtener: **(a)** su velocidad; **(b)** el número de revoluciones por segundo que dará alrededor del núcleo.

109. Utilizando las relaciones dadas en la Tabla 9.1, obtenga los valores finitos de r, en términos de a_0, de los nodos para un orbital 3*s*.

110. Utilice un método gráfico, u otro procedimiento, para determinar el radio en el que la probabilidad de encontrar un orbital 2*s* es máxima.

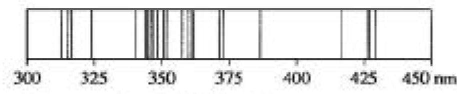
111. Utilizando las relaciones proporcionadas en la Tabla 9.1, realice una representación bidimensional de $R(r)\ Y(\theta, \phi)$ para el orbital $3p_x$ en el plano xy; a partir de ella, dibuje la superficie correspondiente al 90% de probabilidad de un orbital 3*p*.

Problemas de seminario

112. Se ha comprobado que un espectro de emisión es una especie de "huella dactilar atómica". Los diferentes aceros son aleaciones de hierro y carbono, conteniendo normalmente uno o más metales. Basándose en las líneas principales de sus espectros atómicos, ¿cuál de los metales de la siguiente tabla está presente probablemente en una muestra de acero cuyo espectro de emisión hipotético es el que se muestra a continuación? ¿Es probable que existan otros metales en la muestra? Explíquelo.

Principales líneas espectrales de algunos metales de transición del Período 4, en nm.

V	306,64	309,31	318,40	318,54	327,11	437,92	438,47	439,00
Cr	357,87	359,35	360,53	361,56	425,44	427,48	428,97	520,45
Mn	257,61	259,37	279,48	279,83	403,08	403,31	403,45	
Fe	344,06	358,12	372,00	373,49	385,99			
Ni	341,48	344,63	345,85	346,17	349,30	351,51	352,45	361,94



▲ **Espectro de emisión hipotético**
En un espectro real, las imágenes fotográficas de las líneas espectrales se diferencian en grosor dependiendo de la intensidad de la emisión que las produce. Algunas de las líneas espectrales no se verían debido a su baja intensidad.

113. Parece ser que Balmer dedujo su fórmula para el espectro visible del hidrógeno por tanteo. Un procedimiento científico más habitual es representar los datos experimentales y encontrar una ecuación matemática para describir el gráfico. Demuestre que la Ecuación (9.2) describe una línea recta. Indique las variables que se deben representar y determine los valores numéricos de la pendiente y la ordenada en el origen de esta línea. Utilice los datos de la Figura 9.10 para confirmar que las cuatro líneas del espectro visible del hidrógeno se encuentran en la línea recta de la gráfica.

114. Continúe con la analogía de la diana de la Figura 9.31 y represente un gráfico del resumen de la puntuación tabulada debajo. Es decir, represente el número de disparos en función del anillo de puntuación: 50, 40, ... ¿Qué figura del texto se parece más a esta representación? Explique las semejanzas y las diferencias entre las dos.

Resumen de puntuación (1500 dardos)	
200 puntos de dardos	"50"
300	"40"
400	"30"
250	"20"
200	"10"
150	fuera de la diana

115. Los espectros de emisión y absorción del átomo de hidrógeno presentan espectros de líneas característicos de sistemas cuantizados. En un experimento de absorción, se irradia una muestra de átomos de hidrógeno con luz de longitudes de onda comprendidas entre 100 nm a 1000 nm. En un experimento de emisión, se excitan los átomos de hidrógeno mediante una fuente de energía que proporciona a los átomos un intervalo de energías desde 1230 a 1240 kJ mol^{-1}. Suponga que el espectro de absorción se obtiene a temperatura ambiente, de manera que todos los átomos están en el estado fundamental, y

(a) Calcule la posición de las líneas en el espectro de absorción.
(b) Calcule la posición de las líneas en el espectro de emisión.
(c) Compare los espectros de líneas observados en los dos experimentos. En particular, el número de líneas observadas ¿será el mismo?

116. Cuando la distancia entre los centros de dispersión es comparable con la longitud de onda de la radiación, se produce la difracción de la radiación.

(a) ¿Que velocidad deben tener los átomos de helio para ser difractados por una película de átomos de plata en la que el espaciado es de 100 pm?
(b) Electrones acelerados mediante un cierto potencial son difractados por una fina película de oro. ¿Debe esperar que un haz de protones acelerados mediante el mismo potencial sea difractado cuando incide sobre la película de oro? En caso negativo, ¿qué puede esperar que ocurra en su lugar?



Ejercicios multimedia

117. Utilizando la actividad del **Espectro Electromagnético** (*eCapítulo 9.1*), establezca la relación matemática entre la *energía* de la radiación y la *longitud de onda* de la radiación. (*Sugerencia*: se necesitan tres puntos para determinar si existe una relación proporcional o inversamente proporcional.)

118. Después de ver la película **Ensayos a la Llama para Metales** (*eCapítulo 9.2*), (**a**) sugiera donde deben aparecer aproximadamente (en términos de longitud de onda) las líneas dominantes del espectro de emisión de cada metal mostrado. (**b**) ¿Por qué estas líneas no se describen exactamente con la ecuación (9.2)?

119. Consulte la actividad **Número Cuántico** (*eCapítulo 9.7*). Esta ilustración demuestra que el número total de orbitales poblados en un nivel de energía es igual a n^2, siendo n el número cuántico principal. ¿A qué valor de n, este cálculo dejará de proporcionar información aplicable físicamente? (*Sugerencia*: *Véase* la tabla periódica y consulte el número de elementos conocidos.)

120. Vea los modelos tridimensionales de **Orbitales** s, p y d (*eCapítulo 9.8*). (**a**) Cree sus propias representaciones en dos dimensiones de estos orbitales en papel. (**b**) ¿Qué información se pierde al pasar de tres dimensiones a dos? Asigne un conjunto de números cuánticos (l y m_l) para cada orbital.

121. A partir de la animación sobre la **Distribución Electrónica Radial** (*eCapítulo 9.10*) prediga el número de nodos que deben esperarse para el kriptón. A partir de la configuración electrónica de los gases nobles argón y kriptón, sugiera qué es lo que puede ocasionar una diferencia significativa en la curva de distribución radial para el kriptón.

10 La tabla periódica y algunas propiedades atómicas

Contenido



El potasio, un metal alcalino, reacciona con agua liberándose gas hidrógeno que se inflama. El indicador fenolftaleína del agua se vuelve fucsia indicando la formación de iones hidróxido, otro producto de la reacción. Después de estudiar el significado de la posición del potasio en el Grupo 1 de la tabla periódica ya no resultará sorprendente la fuerza de esta reacción.

Hacia la mitad del siglo XIX los químicos habían descubierto un gran número de elementos y habían determinado sus masas atómicas relativas y muchas de sus propiedades. Los químicos habían reunido lo que podría equipararse con las "páginas blancas" de una guía telefónica, pero necesitaban el equivalente a las "páginas amarillas" de la guía, una clasificación que agrupase juntos los elementos similares. Esta tabulación ayudaría a los químicos a concentrarse en las similitudes y diferencias existentes entre los elementos conocidos y a predecir las propiedades de elementos todavía por descubrir. En este capítulo continuaremos estudiando la primera tabla que resultó adecuada, la tabla periódica de los elementos. Los químicos valoran la tabla periódica como un medio para organizar su disciplina y continuarían usándola incluso si nunca se hubiesen dado cuenta de su fundamento. La explicación de los principios en los que está basada la tabla periódica no se encontró hasta aproximadamente cincuenta años después de haberse propuesto la tabla.

La tabla periódica se basa en las configuraciones electrónicas de los elementos estudiadas en el Capítulo 9. En este capítulo se utilizará la tabla como marco para examinar algunas propiedades de los elementos: radios atómicos, energías de ionización, afinidades electrónicas. Estas propiedades atómicas se utilizarán en la discusión del enlace químico de los dos capítulos siguientes. La tabla periódica en sí misma será una guía indispensable para nosotros en gran parte de lo que queda del texto.

10.1 Clasificación de los elementos. La ley periódica y la tabla periódica

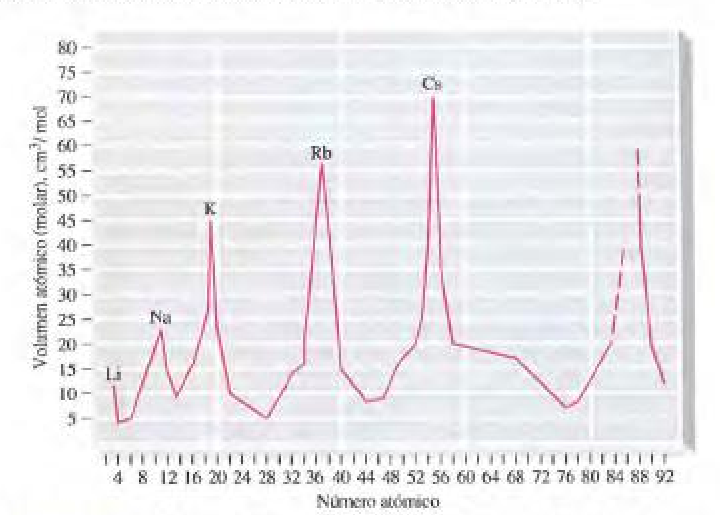
En 1869 Dmitri Mendeleev y Lothar Meyer propusieron independientemente la **ley periódica:**

Cuando los elementos se organizan en orden creciente de sus masas atómicas, algunos conjuntos de propiedades se repiten periódicamente.

Meyer basó su ley periódica en la propiedad denominada volumen atómico, la masa atómica de un elemento dividida por la densidad de su forma sólida. Ahora esta propiedad se llama volumen molar.

$$\text{Volumen atómico (molar) (cm}^3\text{/mol)} = \text{masa molar (g/mol)} \times 1/d\ (\text{cm}^3\text{/g}) \quad (10.1)$$

Meyer presentó sus resultados como representación del volumen atómico frente a la masa atómica. Ahora se suelen representar estos resultados como puede verse en la Figura 10.1 que muestra el volumen molar frente al número atómico. Observe cómo los valores grandes de los volúmenes atómicos se repiten periódicamente para los metales alcalinos Li, Na, K, Rb y Cs. Meyer examinó otras propiedades físicas de los elementos y sus compuestos tales como la dureza, compresibilidad y punto de fusión y encontró que muchas de ellas también adoptan valores que se repiten periódicamente.



▲ **FIGURA 10.1 Ilustración de la ley periódica. Variación del volumen atómico con el número atómico**

EL volumen atómico se representa frente al número atómico en esta adaptación de los diagramas realizados por Meyer en 1870. Por supuesto, en la época de Meyer había muchos elementos como los gases nobles que no habían sido descubiertos todavía. Los máximos del gráfico corresponden a los metales alcalinos (Li, Na, K, …). Los no metales se sitúan en las partes ascendentes de la curva y los metales en los máximos, en las partes descendentes y en los mínimos.

La tabla periódica de Mendeleev

Ya hemos descrito la tabla periódica como una clasificación en forma de tabla que agrupa los elementos similares. El trabajo de Mendeleev atrajo más atención que el de Meyer por dos motivos: Mendeleev dejó espacios en blanco para elementos todavía por descubrir y corrigió los valores de algunas masas atómicas. Los espacios que dejó en blanco correspondían a las masas atómicas 44, 68, 72 y 100, masas de los elementos que ahora conocemos como escandio, galio, germanio y tecnecio. Dos de los valores de masa atómica que corrigió fueron los del indio y el uranio.

En la tabla de Mendeleev, los elementos similares están en grupos verticales y sus propiedades cambian gradualmente de arriba abajo en el grupo. Por ejemplo, hemos visto que los metales alcalinos (Grupo I de Mendeleev) tienen todos volúmenes molares grandes (*veáse* la Figura 10.1). También tienen puntos de fusión bajos, que decrecen en el orden

▶ Veremos otras propiedades de los metales alcalinos en la Sección 10.7.

$$\text{Li (174 °C)} > \text{Na (97,8 °C)} > \text{K (63,7 °C)} > \text{Rb (38,9 °C)} > \text{Cs (28,5 °C)}$$

Los metales alcalinos presentan en sus compuestos el estado de oxidación +1, formándose compuestos iónicos como NaCl, KBr, CsI, Li_2O, etc.

Reihen	Gruppe I — R^2O	Gruppe II — RO	Gruppe III — R^2O^3	Gruppe IV RH^4 RO^2	Gruppe V RH^3 R^2O^5	Gruppe VI RH^2 RO^3	Gruppe VII RH R^2O^7	Gruppe VIII — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 24		

▲ Dmitri Mendeleev (1834-1907). Mendeleev descubrió la tabla periódica al intentar sistematizar las propiedades de los elementos para presentarlas en un libro de texto de química. Su libro tuvo una gran influencia, alcanzando ocho ediciones en vida de Mendeleev y cinco más después de su muerte.

Mendeleev dispuso los elementos de su tabla periódica en ocho grupos (Gruppe) y doce filas (Reihen). Las fórmulas aparecen como Mendeleev las escribió. R^2O, RO, ..., son fórmulas de óxidos (como Li_2O, MgO, ...); RH^4, RH^3, ..., fórmulas de hidruros (como CH_4, NH_3, ...).

▶ El término *eka* procede del sánscrito y significa "primero." Es decir, eka-silicio significa literalmente que primero viene el silicio (y después viene el elemento desconocido).

TABLA 10.1 Predicciones y valores experimentales de las propiedades del germanio

Propiedad	Predicción Eka-silicio (1871)	Observación Germanio (1886)
Masa atómica	72	72,6
Densidad, g/cm^3	5,5	5,47
Color	gris sucio	blanco grisáceo
Densidad del óxido, g/cm^3	EsO_2: 4,7	GeO_2: 4,703
Punto de ebullición del cloro	$EsCl_4$: menos de 100 °C	$GeCl_4$: 86 °C
Densidad del cloruro, g/cm^3	$EsCl_4$: 1,9	$GeCl_4$: 1,887

Descubrimiento de nuevos elementos

Dos de los elementos previstos por Mendeleev fueron descubiertos poco después de aparecer su tabla periódica de 1871 (el galio, en 1875 y el escandio, en 1879). La Tabla 10.1 muestra la concordancia existente entre las predicciones de Mendeleev para el eka-silicio y las propiedades observadas para el elemento germanio, descubierto en 1886. Frecuentemente, los conceptos científicos nuevos se van asentando lentamente, pero el éxito de las predicciones de Mendeleev animó a los químicos a adoptar su tabla bastante rápidamente.

Un nuevo grupo de la tabla periódica

Mendeleev no previó el grupo de elementos formado por los gases nobles y no dejó espacios en blanco para ellos. Como se comentó en el Capítulo 8, el descubridor de estos elementos, William Ramsay, propuso colocarlos en un grupo aparte de la tabla. Como el argón, el primer elemento del grupo en ser descubierto, tenía una masa atómica mayor que la del cloro y parecida a la del potasio, Ramsay situó al nuevo grupo, al que llamó Grupo 0, entre el de los elementos halógenos (Grupo VII) y el de los metales alcalinos (Grupo I).

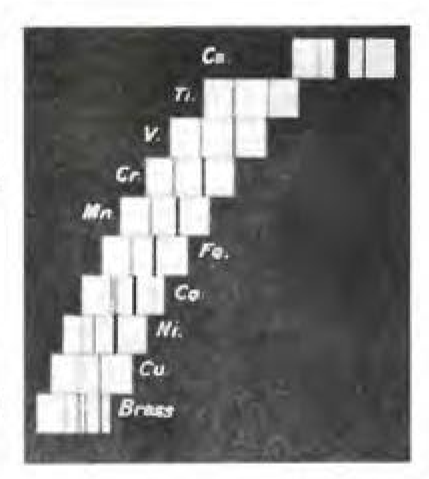


▲ **Henry G. J. Moseley (1887–1915)**
Moseley perteneció al grupo de brillantes científicos que comenzaron sus carreras trabajando con Ernest Rutherford. Murió trágicamente durante la Primera Guerra Mundial en Gallipoli (Turquía).

El número atómico como base de la ley periódica

Mendeleev tuvo que colocar algunos elementos rompiendo el orden de masas atómicas crecientes para poder situarlos en los grupos adecuados de su tabla periódica. Mendeleev supuso que esto se debía a errores en las masas atómicas. Cuando mejoraron los métodos de determinción de masas atómicas y se descubrió el argón (Grupo 0, masa atómica 39,9), que fue situado delante del potasio (Grupo I, masa atómica 39,1), se hizo evidente que unos pocos elementos permanecerían siempre "descolocados". En esta época, las colocaciones desordenadas estaban justificadas por la evidencia química. Los elementos se colocaban en los grupos que su comportamiento químico indicaba. No había explicación teórica para este reordenamiento. Las cosas cambiaron en 1913 gracias a la investigación sobre los espectros de rayos X de los elementos realizada por H. G. J. Moseley.

Como se ha visto en el Capítulo 2, los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta frecuencia, que se obtienen cuando un haz de rayos catódicos (electrones) incide sobre el ánodo de un tubo de rayos catódicos. El ánodo es el blanco. Moseley conocía el modelo atómico de Bohr que explica la emisión de rayos X como consecuencia de transiciones en las que los electrones caen a órbitas más próximas al núcleo atómico (*veáse* la Figura 9.13). Moseley razonó que como las energías de las órbitas electrónicas dependen de la carga del núcleo, las frecuencias de los rayos X emitidos deberían depender de las cargas de los núcleos en los átomos del blanco. Utilizando las técnicas que acababa de desarrollar un grupo formado por padre e hijo, W. Henry Bragg y W. Lawrence Bragg, Moseley obtuvo fotografías de los espectros de rayos X y asignó frecuencias a las líneas espectrales. Los espectros que obtuvo para los elementos comprendidos entre Ca y Zn se muestran en la Figura 10.2.



▶ **FIGURA 10.2**
Espectros de rayos X de varios elementos obtenidos por Moseley
En esta fotografía del trabajo publicado por Moseley en 1913, pueden verse dos líneas para cada elemento, comenzando con el Ca en la parte superior. Para los sucesivos elementos, las líneas se van desplazando hacia la izquierda, que es el sentido creciente de la frecuencia de los rayos X en estos experimentos. La aparición de más de dos líneas indica que la muestra tenía uno o más elementos presentes como impurezas. Por ejemplo, observe cómo una de las líneas del espectro del Co se corresponde con una línea del espectro del Fe y otra se corresponde con una línea del espectro del Ni. El latón, que es una aleación de cobre y zinc, tiene dos líneas para el Cu y dos para el Zn.

Moseley fue capaz de establecer una correlación entre las frecuencias de los rayos X y los números equivalentes a las cargas de los núcleos que correspondían a las posiciones de los elementos en la tabla periódica de Mendeleev. Por ejemplo, al aluminio, elemento décimotercero de la tabla, le asignó el *número atómico* 13. La ecuación de Moseley es $\nu = A(Z - b)^2$, donde ν es la frecuencia de los rayos X, Z es el número atómico y A y b son constantes. Moseley utilizó esta relación para predecir tres nuevos elementos ($Z = 43$, 61 y 75), que fueron descubiertos en 1937, 1945 y 1925, respectivamente. También demostró que no podían aparecer nuevos elementos en la zona de la tabla periódica que él estudiaba (desde $Z = 13$ hasta $Z = 79$). Todos los números atómicos disponibles habían sido asignados. Por tanto, deberíamos reformular la ley periódica desde el punto de vista del trabajo de Moseley.

Las propiedades semejantes se repiten periódicamente cuando los elementos se organizan en orden creciente de sus números atómicos.

Descripción de una tabla periódica moderna. Tabla periódica larga

La tabla periódica de Mendeleev estaba formada por ocho grupos. La mayoría de las tablas periódicas modernas organizan los elementos en 18 grupos (*veáse* la contracubierta delantera). En la Sección 2.6 se dio una descripción de la tabla periódica. Revisemos ahora brevemente aquella descripción.

Los grupos verticales reúnen a los elementos que tienen propiedades semejantes. Los períodos horizontales de la tabla están dispuestos en orden creciente de números atómicos de izquierda a derecha. En la tabla periódica de la contracubierta delantera los grupos se numeran en la parte superior y los períodos en el extremo de la izquierda. Los primeros dos grupos, el bloque *s*, y los últimos seis grupos, el bloque *p*, constituyen los elementos de los *grupos principales*. Por su situación intermedia entre el bloque *s* y el bloque *p*, los elementos del bloque *d* se llaman elementos de *transición*. Si los elementos del bloque *f*, denominados a veces elementos de *transición interna*, se incorporasen en el cuerpo principal de la tabla, esta debería aumentar su anchura hasta incluir 32 elementos. La tabla sería generalmente demasiado ancha para caber en una página impresa y por ello los elementos del bloque *f* se sacan de la tabla y se colocan en la parte inferior. Los 14 elementos que van a continuación del lantano ($Z = 57$) se llaman *lantánidos* y los 14 que siguen al actinio ($Z = 89$) se llaman *actínidos*.

10.2 Metales, no metales y sus iones

En la Sección 2.6, como ayuda para escribir nombres y fórmulas, se establecieron dos categorías de elementos: *metales* y *no metales*. En aquel momento los metales y no metales se describieron en función de sus propiedades físicas: la mayoría de los metales son buenos conductores del calor y la electricidad, son maleables y dúctiles y sus puntos de fusión tienen valores moderados o altos. En general, los no metales no conducen el calor ni la electricidad y no son sólidos maleables (son frágiles), incluso muchos no metales son gases a temperatura ambiente.



Examinando las distintas zonas de la tabla periódica de la contracubierta delantera, vemos que una mayoría de los elementos son metales (naranja) y que los no metales (azul) están situados al lado derecho de la tabla. Los gases nobles (púrpura) se consideran como un grupo especial de no metales. Los metales y no metales se separan a menudo por medio de una línea diagonal escalonada y varios elementos situados a lo largo de esta diagonal reciben a menudo el nombre de metaloides (verde). Los **metaloides** son elementos que tienen el aspecto de metales y se comportan como ellos en algunos aspectos pero tienen también algunas propiedades no metálicas.

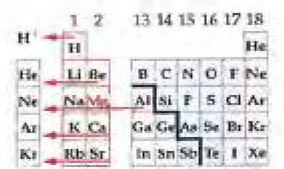
La tabla periódica original basaba las posiciones de los elementos en sus propiedades físicas y químicas fácilmente observables. En el Capítulo 9 se vio que existe una estrecha correlación entre las posiciones de los elementos y sus configuraciones electrónicas. Por tanto, parece que las propiedades físicas y químicas de los elementos están en gran medida determinadas por sus configuraciones electrónicas, especialmente las de su capa de electrones más externa o capa de *valencia*. Los miembros consecutivos de una serie de elementos de grupos principales de un mismo período (como el P, S y Cl) tienen propiedades significativamente diferentes porque las configuraciones electrónicas de sus capas de valencia son distintas. Dentro de una serie de transición, las diferencias en las configuraciones electrónicas están en su mayoría en las capas más internas y por ello es posible encontrar similitudes entre los elementos de transición vecinos que están en un mismo periodo. Especialmente se encuentran muchas propiedades semejantes para los miembros adyacentes del mismo período dentro del bloque *f*. De hecho, la gran semejanza existente entre los elementos lantánidos supuso un reto especial para los químicos del siglo XIX que intentaron separar e identificar estos elementos.

Comencemos ahora a explorar las relaciones entre las configuraciones electrónicas y las propiedades de los elementos. Empezaremos por examinar los gases nobles.

Gases nobles

Los átomos de los gases nobles tienen el número máximo de electrones permitido en la capa de valencia de un átomo, dos en el helio $(1s^2)$ y ocho en los otros átomos de gases nobles (ns^2np^6). Estas configuraciones electrónicas son muy difíciles de modificar y parecen proporcionar un alto grado de inercia química a los gases nobles. Es interesante observar que los metales del bloque *s*, junto con el Al del Grupo 3A, tienden a perder los electrones necesarios para adquirir las configuraciones electrónicas de los gases nobles. Por otra parte, los no metales tienden a ganar los electrones necesarios para alcanzar estas mismas configuraciones.

Iones metálicos de los grupos principales



▲ Los metales *tienden* a perder electrones para alcanzar las configuraciones de los gases nobles.

Las configuraciones electrónicas de los átomos de los Grupos 1 y 2, los metales más activos, sólo se diferencian de las de gases nobles del período precedente en uno o dos electrones del orbital *s* de una nueva capa electrónica. Si a un átomo de K se le quita su electrón más externo, se transforma en el *ion positivo* K^+, con la configuración electrónica [Ar]. Un átomo de Ca adquiere la configuración [Ar] tras perder dos electrones.

$$K\ ([Ar]4s^1) \longrightarrow K^+\ ([Ar]) + e^-$$
$$Ca\ ([Ar]4s^2) \longrightarrow Ca^{2+}\ ([Ar]) + 2\,e^-$$

Aunque los átomos metálicos no pierden electrones espontáneamente, suele haber otros procesos (como la atracción entre iones positivos y negativos) que ocurren simul-

TABLA 10.2 Configuraciones electrónicas de algunos iones de metales[a]

"Gas noble"		"Pseudo-Gas noble"[b]	"18 + 2"[c]	Otros
Li^{+}	Be^{2+}	Ga^{3+}	In^{+}	Cr^{2+}, Cr^{3+}
Na^{+}	Mg^{2+}	Tl^{3+}	Tl^{+}	Mn^{2+}, Fe^{2+}
K^{+}	Ca^{2+}	Cu^{+}	Sn^{2+}	Fe^{3+}, Co^{2+}
Rb^{+}	Sr^{2+}	Ag^{+}, Au^{+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}, Cu^{2+}
Cs^{+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Sb^{3+}	
Fr^{+}	Ra^{2+}		Bi^{3+}	
Al^{3+}				

[a] Las configuraciones de los iones metálicos de los grupos principales están en negro y las de iones de los elementos de transición en azul.

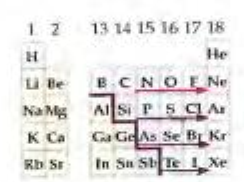
[b] En la configuración denominada de "pseudo gas noble" se han perdido todos los electrones de la capa más externa. La capa de electrones que precede a ésta se convierte en capa de valencia del ion conteniendo 18 electrones, como por ejemplo Ga^{3+}: $[Ne]3s^2 3p^6 3d^{10}$.

[c] En la configuración denominada "18 + 2" se han perdido todos los electrones de la capa más externa, excepto los dos electrones s, obteniéndose un ion con 18 electrones en la capa que precede a la más externa y 2 electrones en esta última, como por ejemplo Sn^{2+}: $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^6 4d^{10}5s^2$.

táneamente y proporcionan la energía necesaria para causar la ionización. El aluminio es el único metal del bloque *p* que forma un ion con configuración de gas noble, Al^{3+}. Las configuraciones electrónicas de los otros iones metálicos del bloque *p* se resumen en la Tabla 10.2.

Iones no metálicos de los grupos principales

Los átomos de los Grupos 17 y 16, los no metales más activos, tienen uno y dos electrones menos que el gas noble que está al final de su período. Los átomos de los Grupos 17 y 16 pueden adquirir las configuraciones electrónicas de los átomos de gases nobles *ganando* el número adecuado de electrones.



▲ Los no metales *tienden* a ganar electrones para alcanzar las configuraciones de los gases nobles.

$$Cl\ ([Ne]3s^2 3p^5) + e^- \longrightarrow Cl^-\ ([Ar])$$
$$S\ ([Ne]3s^2 3p^4) + 2\,e^- \longrightarrow S^{2-}\ ([Ar])$$

En muchos casos un átomo no metálico ganará un único electrón espontáneamente, pero se requiere una aportación de energía para forzarle a aceptar más electrones. Con frecuencia, otros procesos que ocurren simultáneamente (como la atracción entre iones positivos y negativos) proporcionan la energía necesaria. Los iones no metálicos con carga 3– son escasos, pero suele utilizarse el ion nitruro, N^{3-}, para describir algunos nitruros metálicos.

Iones de los metales de transición

▶ Una regla nemotécnica útil es que se puede obtener la configuración electrónica de un catión a partir de la de una especie neutra eliminando en primer lugar los electrones que ocupan los orbitales con número cuántico *más alto*.

Hemos visto en el método Aufbau que llenamos la subcapa *ns* antes de colocar electrones en la subcapa $(n-1)d$ (*véase* la Sección 9.11), pero también se ha advertido que los niveles de energía de estas dos subcapas son muy parecidos (Figura 9.33). Así que no es sorprendente que la subcapa *ns* quede vacía cuando los átomos de un metal de transición se ionizan. Por ejemplo, la configuración electrónica de Ti es $[Ar]3d^2 4s^2$, y la de Ti^{2+} es $[Ar]3d^2$. Más aún, podemos esperar que en algunos casos puedan perderse uno o más electrones $(n-1)d$ junto con los electrones *ns*. Esto sucede cuando se forma, Ti^{4+} que tiene la configuración de [Ar].

Unos pocos átomos de los metales de transición adquieren las configuraciones electrónicas de los gases nobles al formar cationes, tales como el Ti en Ti^{4+} y el Sc en Sc^{3+}, pero esto *no sucede* para la mayoría de los átomos de los metales de transición (*véase* la Tabla 10.2). Un átomo de hierro no adquiere una configuración electrónica de gas noble cuando pierde sus electrones $4s^2$ para formar el ion Fe^{2+}.

$$Fe\ ([Ar]3d^6 4s^2) \longrightarrow Fe^{2+}\ ([Ar]3d^6) + 2\,e^-$$



¿Está preguntándose ...?

¿Por qué el hidrógeno, que es un no metal, está en el Grupo 1 de la tabla periódica?

Al contrario que los restantes elementos, el hidrógeno no tiene un lugar bien definido en la tabla periódica. Su situación especial se debe a que sus átomos tienen solamente un electrón, con configuración $1s^1$. Esto hace que coloquemos al hidrógeno en el Grupo 1, aunque lo clasifiquemos como no metal.* En algunas tablas periódicas se encuentra en el Grupo 17 porque, como a los halógenos, al hidrógeno sólo le falta un electrón para tener la configuración electrónica de un gas noble $(1s^2)$. Sin embargo, el hidrógeno no se parece mucho a los halógenos. Por ejemplo, el F_2 y Cl_2 son muy buenos agentes oxidantes, pero el H_2 no lo es. Aún hay otra posibilidad de situar al hidrógeno que algunas veces se ve: colocarlo sólo, en la parte superior de la tabla y hacia el centro.

*El hidrógeno se comporta como un metal cuando se somete a presiones de 2 millones de atm aproximadamente, condiciones muy distantes de las habituales en el trabajo de laboratorio.

ni tampoco cuando pierde otro electrón $3d$ para formar el ion Fe^{3+}.

$$Fe\ ([Ar]3d^64s^2) \longrightarrow Fe^{3+}\ ([Ar]3d^5) + 3\ e^-$$

La subcapa $3d$ del Fe^{3+} está medio llena, lo que ayuda a entender la facilidad observada en la oxidación de compuestos de hierro(II) a compuestos de hierro(III). La configuración electrónica con subcapas *d* o *f* llenas o semillenas tiene una estabilidad especial y hay muchos iones de metales de transición que tienen este tipo de configuraciones.

10.3 El tamaño de los átomos y los iones

Hemos visto en capítulos anteriores la importancia que tienen las masas atómicas en temas de estequiometría. Para comprender algunas propiedades físicas y químicas, necesitamos saber algo sobre el tamaño de los átomos. En esta sección describiremos el radio atómico, que es la primera de las propiedades *atómicas* que estudiaremos en este capítulo.

Radios atómicos

Desgraciadamente, es difícil definir el radio atómico. La probabilidad de encontrar un electrón disminuye al aumentar la distancia al núcleo, pero no llega nunca a hacerse cero. No hay unos límites precisos para el átomo. Se podría definir un radio atómico *efectivo*, como, por ejemplo, la distancia al núcleo que comprende el 90 por ciento de la densidad de carga electrónica. Pero, de hecho, lo único que se puede *medir* es la distancia entre los núcleos de átomos adyacentes (distancia internuclear). Aunque esta distancia varía, dependiendo de si los átomos están unidos mediante un enlace químico o simplemente en contacto sin enlace químico, definimos el radio atómico en función de la distancia internuclear.

Como estamos interesados primordialmente en átomos enlazados, pondremos nuestro énfasis en un radio atómico basado en la distancia entre los núcleos de dos átomos unidos por un enlace químico. El **radio covalente** es la mitad de la distancia existente entre los núcleos de dos átomos idénticos unidos por un enlace covalente simple. El **radio iónico** está basado en la distancia existente entre los núcleos de iones unidos por un enlace iónico. Como los iones no tienen el mismo tamaño, esta distancia debe repartirse adecuadamente entre el catión y el anión. Por ejemplo, comenzando con un radio de 140 pm para O^{2-}, puede obtenerse el radio de Mg^{2+} a partir de la distancia internuclear de MgO, el radio de Cl^- a partir de la distancia internuclear en $MgCl_2$ y el radio de Na^+ a par-

A pesar de no ser unidad SI, la unidad angstrom, Å, es muy utilizada todavía por los cristalógrafos de rayos X y por otros científicos que trabajan con las dimensiones atómicas y moleculares. ▶

tir de la distancia internuclear de NaCl. Para los metales se define un **radio metálico** como la mitad de la distancia existente entre los núcleos de dos átomos contiguos del metal sólido cristalino.

La unidad angstrom, Å, ha sido utilizada durante mucho tiempo para las dimensiones atómicas (1 Å = 10^{-10} m). Sin embargo, el angstrom no es una unidad SI. Las unidades SI son el nanómetro (nm) y el picómetro (pm).

$$1 \text{ nm} = 1000 \text{ pm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m} \tag{10.2}$$

La Figura 10.3 ilustra las definiciones de los radios covalente, iónico y metálico, comparándose estos tres radios para el sodio. En la Figura 10.4 se representa el radio atómico frente al número atómico para un gran número de elementos. En este tipo de gráficos, se suelen utilizar radios metálicos para los metales y covalentes para los no metales y esto es lo que se ha hecho. La Figura 10.4 sugiere algunas regularidades en la variación de los radios atómicos, por ejemplo, valores grandes para el Grupo 1, disminución a lo largo de los períodos hasta hacerse pequeños para el Grupo 17. Para poder interpretar estas variaciones, debemos volver a un tema introducido en el Capítulo 9.

Radio covalente:
157 pm
Na Na

Radio metálico:
186 pm
Na Na

Radio iónico:
99 pm
Na^+ Cl^-

▲ **FIGURA 10.3**
Comparación de los radios covalente, metálico e iónico
Los radios atómicos están representados por flechas continuas. El radio covalente se basa en la molécula diatómica de Na2(g), que se encuentra solamente en el sodio *gaseoso*. El radio metálico se basa en los átomos adyacentes en el sodio sólido, Na(*s*). El valor del radio iónico de Na+ se obtiene por el método de comparaciones descrito en el texto.

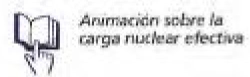
Apantallamiento y penetración

En la Sección 9.10 se describió la penetración como una medida de la proximidad al núcleo que puede alcanzar el electrón. Al interpretar las distribuciones de probabilidad radiales se vio que los electrones *s*, en virtud de los máximos de probabilidad extra próximos al núcleo (Figura 9.32), penetran más que los electrones *p* y estos a su vez penetran mejor que los eletrones *d*. El apantallamiento refleja cómo bloquean los electrones internos la carga nuclear que experimenta un electrón externo. Piense en un proceso hipotético en el que un átomo del tercer período se forma a partir del átomo que le precede, comenzando con el sodio. En este proceso el número de electrones internos está fijado en diez, en la configuración $1s^22s^22p^6$. En una primera aproximación, *supongamos* que los electrones internos cancelan completamente una carga equivalente del núcleo. De este modo los electrones internos *protegen* o *apantallan* de la fuerza atractiva completa del núcleo a los electrones de la capa externa. Supongamos también que los electrones de la capa externa no se apantallan unos a otros y definamos de nuevo la **carga nuclear efectiva, Z_{ef}**, intrdoducida por primera vez en la Sección 9.10, como la carga nuclear verdadera menos la carga que es apantallada por los electrones.

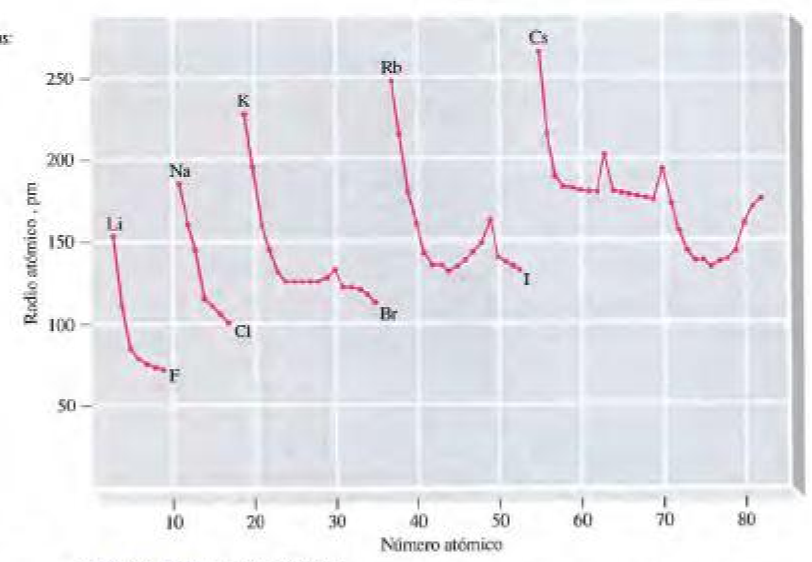
$$Z_{ef} = Z - S \tag{10.3}$$

Considere S como el número de electrones internos que apantallan o protegen al electrón externo.

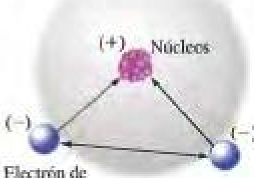
Basándose en estas hipótesis, en el sodio ($Z = 11$) los diez electrones internos apantallarían 10 unidades de carga nuclear (es decir, $S = 10$), dejando una carga nuclear efectiva de $11 - 10 = +1$. En el magnesio ($Z = 12$), Z_{ef} sería +2. En el aluminio Z_{ef} sería +3 y así sucesivamente a lo largo de un período. Realmente ninguna de estas hipótesis, apantallamiento completo por los electrones internos y apantallamiento nulo por los de la capa de valencia, es correcta. Estas hipótesis no tienen en cuenta que tanto los electrones internos como los externos ocupan orbitales con distribuciones de probabilidad radial distintas y, por tanto, grados de penetración distintos. Por su mayor penetración, un electrón *s* estará menos apantallado por los electrones internos que un electrón *p*. Análogamente, un electrón *p* estará menos apantallado por los electrones internos que un electrón *d*, que tiene una penetración muy inferior. En el sodio los diez electrones internos cancelan sólo 9 unidades de carga nuclear aproximadamente. El valor de Z_{ef} está más próximo a +2 que a +1. Por otra parte, los electrones de la capa externa se apantallan algo los unos a los otros por efectos de penetración. Cada electrón externo apantalla al resto de electrones externos un tercio de unidad de carga. Así, la Z_{ef} experimentada por cada uno de los dos electrones externos del magnesio es aproximadamente $12 - 9 - \frac{1}{3} = 2\frac{2}{3}$ (Figura 10.5).


Animación sobre la carga nuclear efectiva

Variaciones periódicas: animación sobre los radios atómicos



▲ **FIGURA 10.4 Radios atómicos**
Los valores representados son radios metálicos para los metales y covalentes para los no metales. No se incluyen datos de los gases nobles por lo difícil que es medir los radios covalentes de estos elementos (solamente se conocen compuestos de Kr y Xe). (Las explicaciones que se suelen dar del significado de los picos pequeños que aparecen en la mitad de algunos períodos están fuera del alcance de este texto.)



▲ **FIGURA 10.5**
El apantallamiento y la carga nuclear efectiva, Z_{ef}
El núcleo de un átomo de Mg atrae a dos electrones de valencia (en azul). La carga nuclear +12 del átomo está apantallada, aunque no por completo, por los 10 electrones internos (esfera gris). Los electrones de valencia también se apantallan algo entre sí. El resultado es que la carga nuclear *efectiva* es más próxima a +3 que a +2.

Efectos de penetración y de pantalla. La función de ondas de los átomos multielectrónicos proporciona una descripción cualitativa de los efectos de penetración y de pantalla. En esta descripción, se sustituye la carga nuclear por Z_{ef} de modo que la energía orbital es aproximadamente

$$E_n = -R_H \frac{Z_{ef}^2}{n^2} \tag{10.4}$$

donde Z_{ef} es la carga nuclear efectiva en la capa correspondiente al valor de n. Los restantes símbolos tienen el significado habitual (*véase* el Capítulo 9). La Ecuación (10.4) tiene la misma forma que la obtenida para la energía del átomo de hidrógeno al resolver la ecuación de Schrödinger. El átomo multielectrónico ha quedado reducido a una aproximación monoelectrónica, una simplicación grande, pero muy útil. Se toma como tamaño medio de un orbital el valor medio de la distancia del electrón al núcleo en ese orbital, $\bar{r}_{nl}$.

$$\bar{r}_{nl} = \frac{n^2 a_0}{Z_{ef}}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n_2}\right]\right\} \tag{10.5}$$

▶ El término dominante en la Ecuación (10.5) es el radio de Bohr de la órbita n de Bohr. La fórmula de los orbitales de un átomo de hidrógeno se puede obtener tomando $Z_{ef} = 1$.

Los símbolos de la Ecuación (10.5) tienen el significado habitual. Esta ecuación también es idéntica a la ecuación para el átomo de hidrógeno o de los iones hidrogenoides con la carga nuclear sustituida por Z_{ef} para aproximar los efectos multielectrónicos. Las Ecuaciones (10.4) y (10.5) son aproximadas pero proporcionan una interpretación semicuantitativa muy útil de las propiedades atómicas. A continuación se estudian las tres variaciones más importantes de los radios atómicos en la tabla periódica.



¿Está preguntándose ...?

¿De dónde proceden las estimaciones del apantallamiento electrónico?

Estas estimaciones se obtienen a partir de un análisis de las funciones de onda de los átomos multielectrónicos. La ecuación de Schrödinger puede resolverse exactamente para el átomo de H, pero sólo de forma aproximada para átomos multielectrónicos. El cálculo se basa en suponer que cada electrón del átomo ocupa un orbital similar a los del átomo de hidrógeno. Sin embargo, para establecer la forma funcional del orbital se supone además que el electrón se mueve bajo un campo efectivo o promedio, debido a los otros electrones. Con esta hipótesis, la complicada ecuación de Schrödinger multielectrónica se transforma en un sistema de ecuaciones, una para cada electrón. En cada ecuación aparecen el campo efectivo y el orbital del electrón, ambos desconocidos. Para resolver este sistema de ecuaciones, se supone una forma funcional de los orbitales, se calcula la energía potencial promedio de cada electrón y se resuelve el sistema obteniéndose un nuevo conjunto de orbitales, uno para cada electrón. Se supone que estos nuevos orbitales son mejores que los estimados inicialmente y con ellos se calcula un nuevo campo efectivo para los electrones. El proceso se repite hasta que los orbitales calculados apenas cambien. Este proceso iterativo, conocido con el nombre de *método del campo autoconsistente (SCF, self-consistent field)*, fue diseñado por Douglas Hartree en 1936, antes del desarrollo de los ordenadores. Actualmente las funciones de onda de átomos y moléculas se obtienen aplicando el procedimiento SCF en ordenadores. Esto ha permitido que el campo de los modelos moleculares sea una herramienta importante en la investigación química moderna.

Los orbitales atómicos obtenidos mediante cálculos SCF tienen muchos aspectos comunes con los del átomo de hidrógeno. La dependencia angular de ambos orbitales es idéntica, de modo que podemos identificar los orbitales s, p, d, f por sus formas características. Las funciones radiales de los orbitales son distintas porque el campo efectivo es diferente del correspondiente al átomo de hidrógeno, pero puede definirse el número cuántico principal. Por tanto, cada electrón del átomo multielectrónico tiene asociados cuatro números cuánticos n, ℓ, m_ℓ y m_s. Las estimaciones de las constantes de apantallamiento se basan en el análisis de las funciones radiales obtenidas a partir de cálculos SCF.

1. **Variación de los radios atómicos en un grupo de la tabla periódica.** Como puede verse en la Figura 9.32 y en la Ecuación (10.5), cuanto mayor es n más lejos del núcleo existirán valores apreciables de la densidad de probabilidad radial. Por tanto, se puede esperar que cuantas más capas electrónicas tenga el átomo, más grande será este. Esto es correcto para los miembros de los grupos que tienen los números atómicos más bajos, donde el radio aumenta mucho de un período al siguiente (por ejemplo al pasar del Li al Na y del Na al K en el Grupo 1). Para números atómicos más altos el aumento del radio es menor (como al pasar del K al Rb y del Rb al Cs en el Grupo 1). En estos elementos de número atómico más alto, los electrones de las capas externas están atraídos más fuertemente de lo esperado porque los electrones de las capas internas que están en subcapas d y f apantallan el núcleo de un modo menos efectivo que los electrones s y p, es decir, Z_{ef} es mayor de lo esperado. Sin embargo, en general, se cumple que:

RECUERDE
que los electrones de valencia s y p tienen alguna probabilidad de estar cerca del núcleo (*véase* la Figura 9.32). Estos electrones penetran las capas internas y experimentan una fuerza atractiva mayor que la que cabría esperar. ▶

Cuantas más capas electrónicas tenga el átomo, mayor será su tamaño. Los radios atómicos de un grupo de elementos aumentan de arriba abajo.

▶ Las variaciones en un grupo de la tabla periódica dependen fundamentalmente del número atómico principal n.

2. **Variación de los radios atómicos en un período de la tabla periódica.** En la Figura 10.4 vemos que, en general, los radios atómicos disminuyen de izquierda a derecha a lo largo de un período. Un examen cuidadoso de la Figura 10.4 indica que los elementos de transición no presentan esta disminución de los radios atómicos. Veamos primero la variación general de los radios y después lo que tienen de especial los elementos de transición.

A lo largo de un período, el número atómico de los sucesivos elementos aumenta de uno en uno. En los elementos de los grupos principales, este aumento del número atómico va acompañado por la adición de un electrón en la capa de valencia. Los electrones de la capa de valencia, al estar en la misma capa, apenas apantallan la creciente carga nuclear unos a otros. El valor de Z_{ef} para el electrón 2*s* del Li es 1,3 y para el del Be es 1,9, por tanto, Z_{ef} aumenta al aumentar Z a lo largo de los elementos de grupos principales en un período. El número cuántico principal permanece constante a lo largo de un período y, tanto si pensamos en Z_{ef} como si pensamos simplemente en la carga nuclear Z en la Ecuación (10.5), el resultado es que:

▶ Los valores de Z_{ef} pueden estimarse utilizando las reglas establecidas en el problema de seminario 76.

El radio atómico disminuye de izquierda a derecha a lo largo de un período de elementos.

▶ Las variaciones en un período de la tabla periódica dependen fundamentalmente de la carga nuclear efectiva Z_{ef}.

3. **Variación de los radios atómicos en una serie de elementos de transición.** Con los elementos de transición la situación es un poco distinta. En la Figura 10.4, se observa que, con algunas excepciones, los radios atómicos de los elementos de transición tienden a ser aproximadamente iguales a lo largo del período. La explicación de estas excepciones queda fuera del alcance de este libro, pero la variación general no es difícil de comprender. En una serie de elementos de transición, los electrones adicionales se sitúan en una capa electrónica *interna*, contribuyendo al apantallamiento del núcleo con respecto a los electrones externos. Simultáneamente el número de electrones en la capa *externa* tiende a permanecer constante. De esta manera, el núcleo atrae a los electrones de la capa externa con una fuerza aproximadamente igual a lo largo de la serie de transición. Piense en el Fe, Co y Ni. El Fe tiene 26 protones en su núcleo y 24 electrones internos. El Co ($Z = 27$), tiene 25 electrones internos y el Ni ($Z = 28$), tiene 26. Los tres átomos tienen dos electrones externos que están sometidos a la influencia de la misma carga neta (aproximadamente +2). Es decir, Z_{ef} es aproximadamente constante para los electrones 4s de la primera serie de transición. Por ello, los radios atómicos no cambian mucho para esta serie de tres elementos. Concretamente, sus valores son 124 pm para el Fe y 125 pm para el Co y el Ni.

EJEMPLO 10.1

Relación entre los tamaños de los átomos y sus posiciones en la tabla periódica. Utilice solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera y establezca cuál es el átomo mayor: Sc, Ba ó Se.

Solución

El Sc y el Se están en el cuarto período y deberíamos esperar que el Sc sea mayor que el Se porque los tamaños de los átomos disminuyen de izquierda a derecha en un período. El Ba está en el sexto período y por tanto tiene más capas electrónicas que el Sc o el Se. Además, está incluso más a la izquierda en la tabla (Grupo 2) que el Sc (Grupo 3). Podemos afirmar con seguridad que el átomo de Ba será el mayor de los tres. [De hecho los radios atómicos son Se (117 pm), Sc (161 pm) y Ba (217 pm).]

Ejemplo práctico A: Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para predecir cuál de estos tres átomos es el menor: As, I y S.

Ejemplo práctico B: ¿Cuál de los siguientes átomos cree que tendrá un tamaño más parecido al átomo de Na: Br, Ca, K ó Al? Justifique su respuesta y no utilice en sus razonamientos datos de las tablas de este capítulo.

Radio iónico

Cuando un átomo metálico pierde uno o más electrones formándose un ion positivo, en el catión resultante hay un exceso de carga positiva con respecto a la carga negativa de los electrones. El núcleo atrae más a los electrones y en consecuencia se cumple que

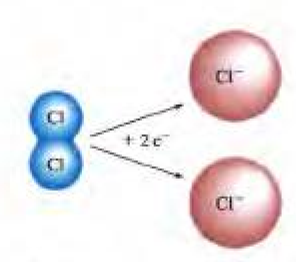
Los cationes son más pequeños que los átomos de los que proceden.



Animación sobre la ganancia y pérdida de electrones



▶ **FIGURA 10.6**
Comparación de los tamaños de átomos e iones
Se muestran los radios metálicos del Na y del Mg y los radios iónicos del Na^+ y Mg^{2+}.



▲ **FIGURA 10.7**
Comparación de los radios covalentes y aniónicos
Dos átomos de Cl de una molécula Cl_2 adquieren un electrón cada uno formándose iones Cl^-.

La Figura 10.6 compara cuatro especies: los átomos de Na y Mg y los iones Na^+ y Mg^{2+}. Como cabría esperar, el átomo de Mg es más pequeño que el átomo de Na y los cationes son más pequeños que sus correspondientes átomos. El Na^+ y el Mg^{2+} son **isoelectrónicos**, es decir, tienen el mismo número de electrones (10) en idéntica configuración, $1s^22s^22p^6$. Mg^{2+} es más pequeño que el Na^+ porque su carga nuclear es mayor (+12 en vez de +11 para el Na).

Los radios iónicos de los cationes isoelectrónicos son tanto menores cuanto mayor sea su carga positiva.

Cuando un átomo no metálico adquiere uno o más electrones formándose un ion negativo (anión), la carga nuclear permanece constante, pero Z_{ef} disminuye debido al electrón o electrones adicionales. La fuerza de atracción sobre los electrones es menor y las repulsiones entre ellos aumentan. Los electrones se separan y el tamaño del átomo aumenta, como se indica en la Figura 10.7.

Los aniones son mayores que los átomos de los que proceden. Los radios iónicos de los aniones isoelectrónicos son tanto mayores cuanto más negativa sea su carga.

EJEMPLO 10.2

Comparación de los tamaños de cationes, aniones y átomos neutros. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, ordene las siguientes especies en orden de tamaños crecientes: Ar, K^+, Cl^-, S^{2-} y Ca^{2+}.

Solución

La clave está en darse cuenta de que las cinco especies son *isoelectrónicas*, teniendo todas ellas la configuración del Ar, $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Los cationes isoelectrónicos son tanto más pequeños cuanto mayor sea su carga. Esto significa que el Ca^{2+} es más pequeño que el K^+. Como el K^+ tiene una carga nuclear mayor que la del Ar ($Z = 19$ en vez de $Z = 18$), es más pequeño que el Ar. El Ar es más pequeño que el Cl^- porque tiene una mayor carga nuclear ($Z = 18$ en vez de $Z = 17$). Los aniones isoelectrónicos son tanto mayores cuanto más alta sea su carga. El S^{2-} es mayor que el Cl^-. El orden de tamaños crecientes es

$$Ca^{2+} < K^+ < Ar < Cl^- < S^{2-}$$

Ejemplo práctico A: Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, ordene las siguientes especies en orden de tamaño creciente: Ti^{2+}, V^{3+}, Ca^{2+}, Br^- y Sr^{2+}.

Ejemplo práctico B: Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, determine cuál de las siguientes especies queda en posición *intermedia* cuando se ordenan según tamaños crecientes: los átomos de N, Cs y As y los iones Mg^{2+} y Br^-.

▶ Podemos resumir las generalizaciones acerca de átomos e iones isoelectrónicos en una sóla afirmación: el tamaño de las especies *isoelectrónicas* es tanto menor cuanto mayor es su número atómico.

El conocimiento de los radios atómicos e iónicos puede utilizarse para modificar algunas propiedades físicas. Un ejemplo se refiere al endurecimiento de vidrios. El vidrio normal de las ventanas tiene los iones Na^+ y Ca^{2+}. El vidrio es frágil y se resquebraja fácilmente cuando se golpea. Una manera de endurecer el vidrio consiste en sustituir los iones Na^+ de la superficie por iones K^+. Los iones K^+ son mayores y rellenan las posiciones superficiales proporcionando menos oportunidades de ruptura que los pequeños iones Na^+. El resultado es un cristal más resistente.

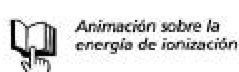
Otro ejemplo es el resultado sorprendente que se obtiene cuando se sustituyen aproximadamente el 1 por ciento de los iones Al^{3+} del óxido de aluminio, Al_2O_3, por iones Cr^{3+}. Esta sustitución puede llevarse a cabo porque los iones Cr^{3+} son sólo ligeramente mayores (9 pm) que los iones Al^{3+}. El óxido de aluminio puro es incoloro, pero con esta pequeña cantidad del ion cromo(III), adquiere un bello color rojo y constituye la piedra preciosa llamada rubí. Los rubíes y otras piedras preciosas pueden obtenerse artificialmente y son utilizados en joyería y en dispositivos como los láseres. Aprenderemos un poco más sobre el color rojo del rubí en el Capítulo 25.

La Figura 10.8 muestra los tamaños relativos de átomos e iones comunes dispuestos de manera similar a la de la tabla periódica y resume las generalizaciones descritas en esta sección.

Li 152 Li^+ 59	Be 111 Be^{2+} 27											B 88	C 77	N 75 N^{3-} 171	O 73 O^{2-} 140	F 71 F^- 133
Na 186 Na^+ 99	Mg 160 Mg^{2+} 72											Al 143 Al^{3+} 53	Si 117	P 110 P^{3-} 212	S 104 S^{2-} 184	Cl 99 Cl^- 181
K 227 K^+ 138	Ca 197 Ca^{2+} 100	Sc 161 Sc^{3+} 75	Ti 145 Ti^{2+} 86	V 132 V^{2+} 79 V^{3+} 64	Cr 125 Cr^{2+} 82 Cr^{3+} 62	Mn 124 Mn^{2+} 83	Fe 124 Fe^{2+} 77 Fe^{3+} 65	Co 125 Co^{2+} 75 Co^{3+} 61	Ni 125 Ni^{2+} 70	Cu 128 Cu^+ 96 Cu^{2+} 73	Zn 133 Zn^{2+} 75	Ga 122 Ga^{3+} 62	Ge 122	As 121	Se 117 Se^{2-} 198	Br 114 Br^- 196
Rb 248 Rb^+ 149	Sr 215 Sr^{2+} 113									Ag 144 Ag^+ 115	Cd 149 Cd^{2+} 95	In 163 In^{3+} 79	Sn 141 Sn^{2+} 93	Sb 140 Sb^{3+} 76	Te 137 Te^{2-} 221	I 133 I^- 220

▲ **FIGURA 10.8 Comparación de radios atómicos e iónicos**
Los valores que se dan, expresados en picómetros (pm) son de radios metálicos para los metales, radios covalentes simples para los no metales y radios iónicos para los iones que se indican.

10.4 Energía de ionización



Al estudiar los metales se describió cómo los átomos metálicos perdían electrones y, por tanto, se modificaban sus estructuras electrónicas. Pero los átomos no pierden sus electrones espontáneamente. Los electrones están atraídos por la carga positiva del núcleo atómico y hace falta energía para vencer esta atracción. Cuanto más fácilmente pierda un átomo sus electrones, más metálico consideraremos a ese átomo. **La energía de ionización, I,** es la cantidad de energía que debe absorber un átomo en estado *gaseoso* para poder arrancarle un electrón. El electrón que se pierde es el que está unido más débilmente al núcleo.

Las energías de ionización se miden por medio de experimentos en los que se bombardean los átomos de un gas a baja presión con haces de electrones (rayos catódicos). Veamos dos ejemplos:

$$Mg(g) \longrightarrow Mg^{+}(g) + e^{-} \qquad I_1 = 738 \text{ kJ/mol}$$

$$Mg^{+}(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + e^{-} \qquad I_2 = 1451 \text{ kJ/mol}$$

El símbolo I_1 representa la *primera* energía de ionización, que es la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo neutro en estado gaseoso.* I_2 es la *segunda* energía de ionización, es decir, la energía necesaria para arrancar un electrón de un ion con carga 1+ en estado gaseoso. Las siguientes energías de ionización son I_3, I_4, … Invariablemente se encuentra que las sucesivas energías de ionización son mayores que los precedentes. Por ejemplo, en el caso de la segunda ionización del magnesio, el electrón una vez libre debe alejarse de un ion con carga 2+ (Mg^{2+}). Invirtiéndose más energía que cuando el electrón libre se aleja de un ion con una carga de 1+ (Mg^{+}). Esta es una consecuencia directa de la ley de Coulomb, que establece que las fuerzas atractivas entre partículas con cargas opuestas son directamente proporcionales a las magnitudes de las cargas.

Las primeras energías de ionización (I_1) de la mayor parte de los elementos se muestran en la Figura 10.9. En general, cuanto más alejado está un electrón del núcleo, más fácil resulta alejarlo de éste.

▶ Esta generalización es válida para los elementos de los grupos principales, pero no para los elementos de transición, en los que aparecen varias excepciones.

Las energías de ionización disminuyen al aumentar los radios atómicos.

Esta observación refleja la dependencia de la energía de ionización (I) con n y Z_{ef}. La Ecuación (10.4) indica que la energía de ionización viene dada por

$$I = R_H \times \frac{Z_{ef}^2}{n^2} \tag{10.6}$$

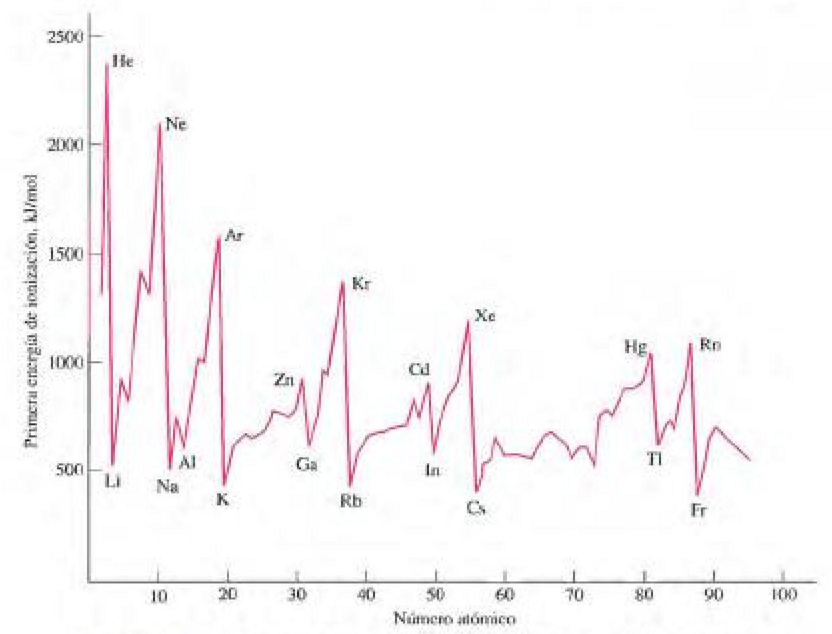
de modo que, a lo largo de un período, al aumentar Z_{ef} mientras el número cuántico principal de la capa de valencia n permanece constante, la energía de ionización debe aumentar. Al aumentar n en un grupo mientras que Z_{ef} sólo aumenta ligeramente, la energía de ionización debe disminuir. Por tanto, los átomos pierden electrones más fácilmente (presentando un mayor carácter metálico) cuando se desciende de la parte superior a la inferior de un grupo en la tabla periódica. La disminución de la energía de ionización y el aumento paralelo del radio atómico para los elementos del Grupo 1 pueden examinarse en la Tabla 10.3.

La Tabla 10.4 muestra las energías de ionización de los elementos del tercer período. Con pocas excepciones, la variación a lo largo de un período (siga la fila coloreada) es de disminución de los radios atómicos, aumento de las energías de ionización y disminución del carácter metálico o aumento del carácter no metálico de los elementos. La Tabla 10.4 muestra las energías de ionización sucesivas

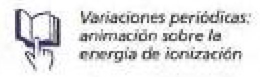
TABLA 10.3 Radios atómicos y primeras energías de ionización de los metales alcalinos (Grupo 1)

	Radio atómico, pm	Energía de ionización (I_1), kJ/mol
Li	152	520,2
Na	186	495,8
K	227	418,8
Rb	248	403,0
Cs	265	375,7

*Las energías de ionización suelen expresarse utilizando la unidad electrón-voltio (eV). Un electrón-voltio es la energía que adquiere un electrón cuando está sometido a una diferencia de potencial de 1 voltio. Es una unidad de energía muy pequeña, especialmente indicada para describir los procesos en los que intervienen los átomos individuales. Cuando la ionización se refiere a un *mol* de átomos, es preferible utilizar la unidad kJ/mol. 1 eV/átomo = 96,49 kJ/mol. Algunas veces se utiliza el término *potencial de ionización* en vez de energía de ionización. También pueden reemplazarse las magnitudes I_1, I_2, …, por las variaciones de entalpía, ΔH_1, ΔH_2, …



▲ **FIGURA 10.9 La primera energía de ionización representada en función del número atómico**
Debido a sus estables configuraciones electrónicas, hace falta más energía para ionizar los átomos de gases nobles que para ionizar los átomos de los elementos que les preceden o les siguen en la tabla periódica. Los máximos del gráfico corresponden a los números atómicos de los gases nobles. Los metales alcalinos constituyen el grupo que mejor se ioniza y los mínimos del gráfico corresponden a sus números atómicos.



($I_1, I_2, \ldots$). Observe especialmente las grandes variaciones que tienen lugar a lo largo de la diagonal en zigzag. Piense en el magnesio como ejemplo. Arrancarle un *tercer* electrón, como indica el valor de I_3, requiere romper la subcapa de gas noble especialmente estable de la configuración electrónica $2s^22p^6$. I_3 es *mucho* mayor que I_2, tan grande que no se puede obtener Mg^{3+} en los procesos químicos ordinarios. Por los mismos motivos, no esperamos encontrar iones Na^{2+} o Al^{4+}.

TABLA 10.4 Energías de ionización de los elementos del tercer periodo (en kJ/mol)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1	495,8	737,7	577,6	786,5	1012	999,6	1251,1	1520,5
I_2	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2666
I_3		7733	2745	3232	2912	3361	3822	3931
I_4			11580	4356	4957	4564	5158	5771
I_5				16090	6274	7013	6542	7238
I_6					21270	8496	9362	8781
I_7						27110	11020	12000



¿Está preguntándose ...?

¿Pueden utilizarse las energías de ionización para estimar la carga nuclear efectiva?

Una de las primeras estimaciones de las cargas nucleares efectivas se obtuvo analizando las energías de ionización en base a la Ecuación (10.6). Por ejemplo, la energía de ionización del Li en su estado fundamental es 519 kJ mol^{-1} y, según la Ecuación (10.6),

$$E.I. = 1312{,}1\,\frac{Z_{ef}^2}{n^2}\ \text{kJ mol}^{-1}$$

de modo que

$$519\ \text{kJ mol}^{-1} = 1312{,}1\,\frac{Z_{ef}^2}{2^2}\ \text{kJ mol}^{-1}$$

y se obtiene

$$Z_{ef} = 1{,}26$$

El valor de Z_{ef} obtenido a partir de la energía de ionización del primer estado excitado del Li ($1s^22p$), 339 kJ mol^{-1}, es 1,02. El valor de Z_{ef} es mucho más próximo a la unidad porque la capa interna $1s^2$ apantalla casi por completo al electrón $2p$, mientras que la penetración del electrón $2s$ conduce a una Z_{ef} mayor.

Pensemos ahora en las excepciones obvias de la variación regular de los valores de I_1 para los elementos del tercer período y preguntémonos: ¿por qué I_1 es menor para el Al que para el Mg y por qué I_1 es menor para el S que para el P?

Era de esperar que I_1 del Al fuese *mayor* que la del Mg. Esto no ocurre por el tipo de electrones perdidos. El Mg pierde un electrón $3s$ y el Al un electrón $3p$. Hace falta *más* energía para arrancar un electrón del orbital de baja energía $3s$ del Mg ($[\uparrow\downarrow]_{3s}[\ ][\ ][\ ]_{3p}$) que del orbital $3p$ del Al ($[\uparrow\downarrow]_{3s}[\uparrow][\ ][\ ]_{3p}$). I_1 es un poco más pequeño para el S que para el P por otro motivo. Aunque los orbitales de la subcapa $3p$ son degenerados, se puede considerar que la repulsión entre las parejas de electrones del orbital completo $3p$ de un átomo de S ($[\uparrow\downarrow][\uparrow\ ][\uparrow\ ]_{3p}$) hace más fácil arrancar uno de esos electrones que un electrón desapareado de un orbital semilleno $3p$ de un átomo de P ($[\uparrow\ ][\uparrow\ ][\uparrow\ ]_{3p}$).

RECUERDE ▶ el diagrama de energía de los orbitales de la Figura 9.33 y el orden en que los electrones ocupan los orbitales.

EJEMPLO 10.3

Relación entre las energías de ionización y los radios atómicos. Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para ordenar los siguientes átomos en orden creciente de sus primeras energías de ionización, I_1: As, Sn, Br, Sr.

Solución

Si se ordenan estos cuatro átomos en orden decreciente de sus radios atómicos, probablemente quedarán ordenados en orden creciente de sus energías de ionización. Los átomos mayores están a la izquierda y hacia abajo de la tabla períodica. De los cuatro átomos, el que mejor se ajusta a esta categoría de átomos grandes es el *Sr*. Los átomos más pequeños están a la derecha y hacia arriba de la tabla períodica. Ninguno de estos cuatro elementos está especialmente próximo a la parte superior de la tabla, pero el *Br* es el que mejor se ajusta a esta categoría. Esto fija los dos extremos: Sr con la energía de ionización más baja y Br con la más alta. Un átomo de estaño debería ser mayor que un átomo de arsénico y, por tanto, el Sn debería tener una energía de ionización más baja que el As. El orden *creciente* de primeras energías de ionización es Sr < Sn < As < Br.

Ejemplo práctico A: Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para ordenar los siguientes átomos en orden creciente de sus primeras energías de ionización, I_1: Cl, K, Mg, S.

Ejemplo práctico B: Utilice la tabla periódica de la contracubierta delantera para determinar cuál de los siguientes elementos tiene mayor probabilidad de ocupar la posición *intermedia* al ser ordenados según sus primeras energías de ionización, I_1: Rb, As, Sb, Br, Sr.

10.5 Afinidad electrónica

Animación sobre la afinidad electrónica

La energía de ionización se refiere a la pérdida de electrones. La **afinidad electrónica, AE,** es una medida de la variación de energía que tiene lugar cuando un átomo en estado *gaseoso* adquiere un electrón. Por ejemplo,

$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad AE = -328 \text{ kJ/mol}$$

Cuando un átomo F gana un electrón, se libera energía. El proceso es *exotérmico* y de acuerdo con los convenios de termoquímica establecidos en el Capítulo 7, la afinidad electrónica es una magnitud negativa.*

¿Por qué un átomo neutro de flúor gana tan fácilmente un electrón? Una explicación creíble es que cuando un electrón libre se acerca al átomo de flúor desde una distancia "infinita", el electrón "ve" un centro de carga positiva, el núcleo atómico, hacia el que se siente atraído. Esta atracción se compensa, hasta cierto punto, por el efecto repulsivo de los otros electrones del átomo. Pero, si la fuerza atractiva sobre el electrón adicional excede a la fuerza repulsiva, el átomo adquiere el electrón y se desprende energía. Al transformarse en F^-, el átomo de flúor adquiere la configuración electrónica del gas noble neón (Ne), que es muy estable. Es decir,

$$F\left(1s^22s^22p^5\right) + e^- \longrightarrow F^-\left(1s^22s^22p^6\right)$$

Incluso los átomos metálicos pueden formar iones negativos *en el estado gaseoso*, cuando apenas contactan unos con otros. Por ejemplo, esta es la situación para los átomos de Li en estado gaseoso, incorporándose el electrón adicional al orbital 2*s* que estaba semilleno.

$$\underset{(1s^22s^1)}{Li(g)} + e^- \longrightarrow \underset{(1s^22s^2)}{Li^-(g)} \qquad AE = -59{,}6 \text{ kJ/mol}$$

Algunos átomos no muestran tendencia a ganar un electrón. Este es el caso de los gases nobles, en los que el electrón adicional tendría que incorporarse en el orbital *s* vacío de la siguiente capa electrónica; los elementos de los Grupos 2 y 12, en los que el electrón tendría que incorporarse en la subcapa *p* de la capa de valencia y otros pocos elementos como el Mn, en el que el electrón tendría que entrar bien en la subcapa *p* de la capa de valencia o en una subcapa 3*d* semillena.

Si consideramos la adquisición de un *segundo* electrón por parte de un átomo no metálico, encontramos afinidades electrónicas *positivas*. En este caso el electrón adicional se acerca a un *ion negativo*, en vez de a un átomo neutro. Se experimenta una fuerte repulsión y la energía del sistema aumenta. Así, para un elemento como el oxígeno la primera afinidad electrónica es negativa y la segunda es positiva.

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g) \qquad AE_1 = -141{,}0 \text{ kJ/mol}$$
$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad AE_2 = +744 \text{ kJ/mol}$$

*Hemos dado una definición de la afinidad electrónica que refleja la tendencia de un átomo neutro a ganar un electrón. Otra definición posible se refiere a la variación de energía del proceso: $X^-(g) \longrightarrow X(g) + e^-$, es decir, reflejando la tendencia de un anión a perder un electrón. Esta definición alternativa conduce a valores para *AE* de signo opuesto a los que se dan en este texto. En la bibliografía química puede encontrar afinidades electrónicas expresadas de las dos maneras.


Variaciones periódicas: animación sobre la afinidad electrónica

1	2	13	14	15	16	17	18
H −72,8							**He** --
Li −59,6	**Be** --	**B** −26,7	**C** −153,9	**N** −7	**O** −141,0	**F** −328,0	**Ne** --
Na −52,9	**Mg** --	**Al** −42,5	**Si** −133,6	**P** −72	**S** −200,4	**Cl** −349,0	**Ar** --
K −48,4	**Ca** --	**Ga** −28,9	**Ge** −119,0	**As** −78	**Se** −195,0	**Br** −324,6	**Kr** --
Rb −46,9	**Sr** --	**In** −28,9	**Sn** −107,3	**Sb** −103,2	**Te** −190,2	**I** −295,2	**Xe** --
Cs −45,5	**Ba** --	**Tl** −19,2	**Pb** −35,1	**Bi** −91,2	**Po** −186	**At** −270	**Rn** --

▲ **FIGURA 10.10 Afinidades electrónicas de los elementos de los grupos principales**
Valores para el proceso $X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$ en kilojulios por mol.

El alto valor positivo de AE_2 hace que la formación de O^{2-} *gaseoso* parezca poco probable. Sin embargo, el ion O^{2-} puede existir en compuestos iónicos tales como el MgO(s), cuya formación va acompañada de otros procesos favorables desde el punto de vista energético.

En la Figura 10.10 se dan algunas afinidades electrónicas. Es más difícil establecer generalizaciones sobre las afinidades electrónicas que sobre las energías de ionización. Puede verse que los átomos más pequeños de la parte derecha de la tabla periódica (por ejemplo los del Grupo 17) tienden a tener afinidades electrónicas negativas y grandes.* Las afinidades electrónicas tienden a hacerse menos negativas según se avanza hacia la parte inferior de un grupo, pero los miembros del segundo período (por ejemplo N, O y F) no siguen esta pauta. Es probable que en estos átomos pequeños el electrón adicional encuentre fuertes repulsiones por parte de los otros electrones del átomo y por consiguiente no esté tan fuertemente unido como cabría esperar.

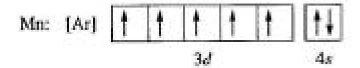
10.6 Propiedades magnéticas

RECUERDE ▸
que Stern y Gerlach detectaron la presencia del espín electrónico utilizando un campo magnético, gracias al efecto de los momentos magnéticos correspondientes a los dos números cuánticos de espín (de igual magnitud y signo opuesto).

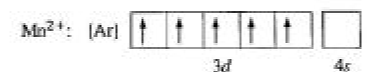
Hay otra propiedad de los átomos y moléculas relacionada con las configuraciones electrónicas; es su comportamiento bajo la acción de un campo magnético. Un electrón, debido a su espín, es una carga eléctrica en movimiento que induce un campo magnético (recuerde la discusión de la Sección 9.9). En un átomo o ion **diamagnético** todos los electrones están apareados y los efectos magnéticos individuales se cancelan. Una especie diamagnética es débilmente repelida por un campo magnético. Un átomo o ion **paramagnético** tiene electrones *desapareados* y los efectos magnéticos individuales no se cancelan. Los electrones desapareados inducen un campo magnético que hace que el átomo o ion sea atraído por un campo magnético externo. Cuantos más electrones desapareados haya, más fuerte es esta atracción.

*Resulta algo extraño utilizar los términos más grande y más pequeño con respecto a la *afinidad electrónica*. Una tendencia fuerte a ganar un electrón, significa una gran "afinidad" por el electrón, como sucede con el F y el Cl, y se traduce en un *bajo* valor de *AE*, un valor *negativo* y grande en valor absoluto.

El manganeso tiene un paramagnetismo correspondiente a cinco electrones desapareados, que es consistente con su configuración electrónica



Cuando un átomo de manganeso pierde dos electrones se convierte en el ion Mn^{2+}. El Mn^{2+} es paramagnético, correspondiendo la intensidad de su paramagnetismo a cinco electrones desapareados.



Cuando se pierde un tercer electrón obteniéndose Mn^{3+}, se encuentra que el ion tiene un paramagnetismo correspondiente a cuatro electrones desapareados. El tercer electrón perdido es uno de los electrones 3*d* desapareados.

Mn^{3+}: [Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ _ | _

3*d* 4*s*

EJEMPLO 10.4

Determinación de las propiedades magnéticas de un átomo o ión. ¿Cuáles de las siguientes especies espera que sean diamagnéticas y cuáles paramagnéticas?

(a) Átomo de Na **(b)** Átomo de Mg **(c)** Ion Cl^- **(d)** Átomo de Ag

Solución

(a) Paramagnético. El átomo de Na tiene un sólo electrón 3*s* además de la estructura interna del Ne. Este electrón está desapareado.

(b) Diamagnético. El átomo de Mg tiene *dos* electrones 3*s* además de la estructura interna del Ne. Estos electrones deben estar apareados, como también lo están todos los demás electrones.

(c) Diamagnético. El Cl^- es isoelectrónico con el Ar y éste tiene todos los electrones apareados $(1s^22s^22p^63s^23p^6)$.

(d) Paramagnético. No necesitamos escribir la configuración electrónica exacta de la Ag. Como el átomo tiene 47 electrones, un número impar, al menos uno de ellos debe estar desapareado (recuerde el experimento de Stern-Gerlach que vimos en la Sección 9.9).

Ejemplo práctico A: Identifique cuáles de las siguientes especies son diamagnéticas y cuáles son paramagnéticas: Zn, Cl, K^+, O^{2-} y Al?

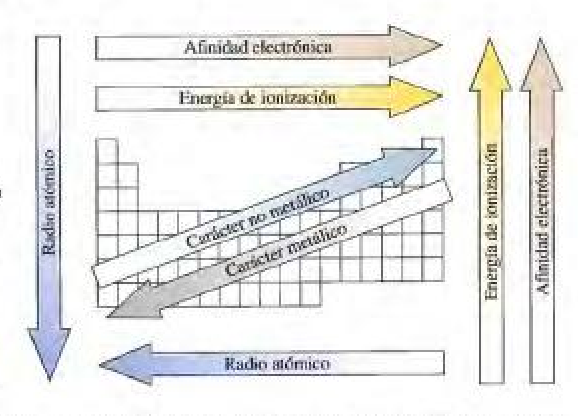
Ejemplo práctico B: ¿Qué ion tiene un número mayor de electrones desapareados, el Cr^{2+} o el Cr^{3+}?

10.7 Propiedades periódicas de los elementos

Como se indicó al comienzo del capítulo, la ley periódica y la tabla periódica pueden utilizarse para hacer predicciones de las propiedades atómicas, físicas y químicas de los elementos y los compuestos.

Propiedades atómicas

En este capítulo ya se ha estudiado cómo varían algunas propiedades atómicas (radio atómico, energía de ionización, afinidad electrónica) en los grupos y períodos de elementos.



▶ **FIGURA 10.11**
Resumen de la relación entre las propiedades atómicas y la tabla periódica
Los radios atómicos son radios metálicos para los metales y covalentes para los no metales. Las energías de ionización se refieren a la primera energía de ionización. La dirección indicada para la afinidad electrónica es aquella en la que sus valores se hacen *más negativos*. El carácter metálico depende generalmente de la facilidad para perder electrones y el carácter no metálico de la de ganarlos.

En la Figura 10.11 se resumen estas variaciones con relación a la tabla periódica. Generalmente es fácil hacer comparaciones dentro de un grupo: el radio atómico del Sr es mayor que el del Mg; ambos elementos están en el Grupo 2. Habitualmente tampoco es difícil hacer comparaciones dentro de un periodo: la primera energía de ionización del P es mayor que la del Mg; ambos elementos están en el tercer período. Cuando los elementos que comparamos no están en el mismo grupo o período, podemos encontrar alguna dificultad. No es difícil darse cuenta de que el radio atómico del Sr es mayor que el del P. El Sr está mucho más abajo en su grupo de la tabla periódica y mucho más a la izquierda en su período que el P. Ambas direcciones corresponden a un aumento del radio atómico. Por otra parte, no podemos predecir fácilmente si el Mg tiene el radio atómico mayor que el I o viceversa. La posición del Mg en la izquierda de su período sugiere que el Mg debería tener el radio mayor, pero la posición del I en la parte inferior de su grupo sugiere que el radio mayor podría ser el suyo. A pesar de estas limitaciones, encontrará que la Figura 10.11 es de gran ayuda en la mayoría de los casos.


Actividad sobre resumen de propiedades atómicas

Variación de las propiedades físicas dentro de un grupo. La Tabla 10.5 muestra algunas propiedades de tres halógenos (Grupo 17). La tabla tiene dos espacios en blanco para el bromo. En el Problema 10.5 rellenamos estos espacios en blanco haciendo una suposición suficientemente acertada como para resultar de utilidad:

El valor de una propiedad suele cambiar de modo uniforme de arriba abajo en un grupo de elementos de la tabla periódica.



▲ **FIGURA 10.12**
Tres elementos halógeno
El cloro es un gas de color amarillo verdoso. El bromo es un líquido de color rojo oscuro. El iodo es un sólido de color negro grisáceo.

Hagamos primero algunas predicciones sobre el flúor, que es el halógeno que no aparece en la Tabla 10.5. Su vecino más próximo en el Grupo 17 es el cloro, que tiene un punto de ebullición (pe) de 239 K (−34 °C); el cloro es un *gas* a temperatura ambiente (aproximadamente 298 K). Los otros halógenos son *líquido* el bromo y *sólido* el iodo (Figura 10.12). Cabe esperar que el flúor tenga un punto de ebullición y un punto de fusión (pf) más bajos que los del cloro y también que sea un *gas* a temperatura ambiente. (Los valores observados para el F_2 son: pf = 53 K; pe = 85 K.)

TABLA 10.5 Algunas propiedades de tres elementos halógenos (Grupo 17)

	Número átomico	Masa átomica, u	Forma molecular	Punto de fusión, K	Punto de ebullición, K
Cl	17	35,45	Cl_2	172	239
Br	35	79,90	Br_2	?	?
I	53	126,90	I_2	387	458

EJEMPLO 10.5

Estimación de las propiedades físicas a partir de la tabla periódica. Utilice los datos de la Tabla 10.5 para hacer una estimación del punto de ebullición del bromo.

Solución

El número atómico del bromo (35) tiene un valor intermedio entre los del cloro (17) y el iodo (53). Su masa atómica (79,90 unidades) tiene también un valor intermedio entre las del cloro y el iodo. (El valor medio de las masas atómicas del Cl y del I es 81,18 unidades.) Cabe esperar que el punto de ebullición del bromo líquido tenga también un valor intermedio entre los del cloro y el iodo.

$$\text{Punto de ebullición } Br_2 = \frac{239\text{ K} + 458\text{ K}}{2} = 349\text{ K}$$

El punto de ebullición observado experimentalmente es 332 K.

Ejemplo práctico A: Haga una estimación del punto de fusión del bromo.

Ejemplo práctico B: Haga una estimación del punto de ebullición del astato, At.

► Cuando se estudian estas variaciones, suele resultar útil hacer un diagrama mostrando la variación de la propiedad.

La generalización de la variación uniforme de una propiedad dentro de un grupo de la tabla periódica puede utilizarse tanto para compuestos como para elementos. La Tabla 10.6 muestra los puntos de fusión de dos series de compuestos: compuestos binarios de carbono y halógeno y *haluros de hidrógeno*, HX (donde X = F, Cl, Br o I). Vemos que los puntos de fusión aumentan bastante uniformemente al aumentar la masa molecular de los compuestos carbono-halógeno. Esta relación entre el punto de fusión (y el de ebullición) y la masa molecular puede explicarse en función de las fuerzas intermoleculares, como se verá en el Capítulo 13. Teniendo en cuenta los puntos de fusión de HCl, HBr y HI cabe esperar que el punto de fusión del HF sea aproximadamente −145 °C, pero el valor observado es −83,6 °C. Debe haber otro factor determinante para el HF además de la masa molecular. En el Capítulo 13 veremos que en HF hay una fuerza intermolecular atractiva especial que no existe o tiene poca importancia para los otros compuestos de la Tabla 10.6.

TABLA 10.6 Puntos de fusión de dos series de compuestos

	Masa molecular, u	Punto de fusión, °C
CF_4	88,0	−183,7
CCl_4	153,8	−22,9
CBr_4	331,6	90,1
CI_4	519,6	171
HF	20,0	−83,6
HCl	36,5	−114,2
HBr	80,9	−86,8
HI	127,9	−50,8

► Los enlaces metálicos se describen en la Sección 12.7; los enlaces covalentes de sustancias como el silicio en la Sección 13.7 y las fuerzas intermoleculares se estudian a lo largo del Capítulo 13.

Variación de las propiedades físicas a lo largo de un período. Hay unas pocas propiedades que varían regularmente a lo largo de un período. La capacidad para conducir el calor y la electricidad son dos de estas propiedades. Así, a lo largo del tercer período, los metales Na, Mg y Al son buenos conductores del calor y la electricidad, el metaloide Si no es muy buen conductor y los no metales P, S, Cl y Ar no conducen ni el calor ni la electricidad.

En algunos casos la variación de una propiedad a lo largo de un período invierte su signo (algo similar al cambio de signo de la variación de los puntos de fusión de los haluros de hidrógeno que acabamos de ver). Piense por ejemplo en los puntos de fusión de los elementos del tercer período que se muestran en un gráfico de barras en la Figura 10.13. La fusión requiere la destrucción de la disposición ordenada de átomos y moléculas existente en el sólido cristalino. La cantidad de energía térmica necesaria para la fusión y, por consiguiente, la temperatura del punto de fusión depende de la intensidad de las fuerzas atractivas existentes entre los átomos o moléculas del sólido. Para los metales Na, Mg y Al estas fuerzas son *enlaces metálicos*, para los que puede decirse a grandes rasgos que se hacen más fuertes cuando aumenta el número de electrones disponibles para participar en el enlace. Por consiguiente, el sodio tiene el punto de fusión más bajo (371 K) de entre los metales del tercer período. En el silicio las fuerzas que se ejercen entre los átomos son fuertes *enlaces covalentes* que se extienden por todo el sólido cristalino. El silicio tiene el punto de fusión más alto (1683 K) de entre los elementos del tercer período. El fósforo, azufre y cloro existen como moléculas discretas (P_4, S_8 y Cl_2). Los enlaces entre los átomos que forman las moléculas son fuertes, pero las *fuerzas intermoleculares*,



Película sobre el sodio y el potasio en agua

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Punto de fusión	371 K	922 K	933 K	1683 K	863 K	393 K	172 K	84 K
Z =	11	12	13	14	15	16	17	18

▲ **FIGURA 10.13 Puntos de fusión de los elementos del tercer periodo**
La variación mostrada en este diagrama de barras se discute en el texto.



(a)



(b)

▲ **FIGURA 10.14**
Comparación de las reacciones del potasio y del calcio con agua
(a) El potasio, un metal del Grupo 1, reacciona tan rápidamente que se inflama el hidrógeno que se desprende. Observe que el metal es menos denso que el agua. **(b)** El calcio, un metal del Grupo 2, reacciona más lentamente que el potasio. El calcio además es más denso que el agua. El color rosa del indicador ácido-base fenolftaleína pone de manifiesto la formación de iones OH^-.

las fuerzas existentes entre las moléculas, se hacen cada vez más débiles y los puntos de fusión disminuyen. Los átomos de argón no forman moléculas, las fuerzas existentes entre los átomos de Ar del argón sólido son especialmente débiles. El punto de fusión del argón es el más bajo de todo el período (84 K). La dureza es otra propiedad que también depende de las fuerzas que se ejercen entre los átomos y moléculas de un sólido. Así que la dureza de los elementos sólidos del tercer período varía de modo muy parecido a los puntos de fusión. En una escala de 10 puntos en la que se clasifican los sólidos según su capacidad de rayar o arañarse entre sí, el sodio tiene una dureza de 0,5, el magnesio 2, el aluminio 3, el silicio 7 y el fósforo y azufre 1-2. El silicio es el que presenta mayor dureza.

Propiedades reductoras de los metales de los Grupos 1 y 2. En el Capítulo 5 vimos que un agente reductor es el que hace posible una semirreacción de reducción. El agente reductor en sí mismo, al perder electrones se oxida. En la siguiente reacción M, un metal del Grupo 1 o 2, es el agente reductor y el H_2O es la sustancia que se reduce.

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,M^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (M = \text{metal grupo 1})$$

$$M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow M^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (M = \text{Ca, Sr, Ba o Ra})$$

A primera vista podríamos pensar que cuanto más baja sea la energía necesaria para arrancar los electrones del metal, es decir, cuanto más baja sea la energía de ionización, mejor agente reductor será el metal y más fuerte será su reacción con el agua. Por ejemplo, el potasio tiene una energía de ionización más baja (I_1 = 419 kJ/mol) que el siguiente miembro del cuarto período, el calcio (I_1 = 590; I_2 = 1145 kJ/mol). Sería de esperar que el potasio reaccionase con el agua más fuertemente que el calcio. Esto es justamente lo que pasa (Figura 10.14). El Mg y el Be no reaccionan con el agua fría. Esto puede explicarse con las energías de ionización que son más altas para estos dos metales (Mg: I_1 = 738, I_2 = 1451 kJ/mol: Be: I_1 = 900, I_2 = 1757 kJ/mol).

Sin embargo, atribuir las reactividades de los metales de los Grupos 1 y 2 sólo a sus energías de ionización es una simplificación demasiado drástica. Puede tenerse en cuenta sólo este factor mientras sean muy grandes las diferencias en las energías de ionización, pero cuando estas diferencias sean pequeñas deben tenerse en cuenta otros factores para poder hacer comparaciones.


Película sobre las propiedades físicas de los halógenos


▲ FIGURA 10.15
Reacción entre el metal sodio y el gas cloro
El contenido del matraz resplandece a las altas temperaturas que se alcanzan en esta reacción exotérmica entre el metal Na(s) y el no metal Cl_2(g). El producto es el sólido iónico NaCl(s).


(a) (b)
▲ FIGURA 10.16
Desplazamiento de I^-(aq) por Cl_2(g)
(a) El Cl_2(g) burbujea a través de una disolución diluida e incolora que contiene ion ioduro, I^-(aq).
(b) El I_2 obtenido en la disolución acuosa se extrae con CCl_4(l), disolvente en el que es mucho más soluble (capa púrpura).


Animación sobre el comportamiento ácido-base de los óxidos

Propiedades oxidantes de los metales de los halógenos (Grupo 17). Un agente oxidante gana los electrones que se pierden en una semirreacción de oxidación. El agente oxidante se reduce al ganar los electrones. La afinidad electrónica es la propiedad atómica introducida en este capítulo que está relacionada con la ganancia de electrones. Cabe esperar que un átomo con una tendencia fuerte a ganar electrones (un valor *negativo* grande de la afinidad electrónica) tome los electrones de átomos con energías de ionización bajas, es decir, de metales. Esto hace comprensible que los metales activos formen compuestos iónicos con los no metales activos. Si M es un metal del Grupo 1 y X es un no metal del Grupo 17 (halógeno), este intercambio de un electrón hace que se formen iones M^+ y X^-. En algunos casos la reacción es especialmente violenta (Figura 10.15).

$$2\,M + X_2 \longrightarrow 2\,MX \qquad [e.g., 2\,Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s)]$$

Otros tipos de reacción de oxidación-reducción interesantes en los que intervienen los halógenos son las reacciones de *desplazamiento*. Dos halógenos, uno en forma molecular y otro en forma iónica intercambian sus posiciones, como en la siguiente reacción (Figura 10.16).

$$Cl_2(g) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Piense en esta reacción como en una competición entre los átomos de Cl y los átomos de I por ganar el electrón extra que tienen los átomos de I inicialmente (como I^-). Los átomos de Cl son los ganadores porque tienen una afinidad electrónica más negativa. (Sin embargo, esta es una explicación simplificada porque las afinidades electrónicas sólo son aplicables al comportamiento de los átomos gaseosos aislados y no al de los átomos en las moléculas o los iones en disolución.) Utilizando estos razonamientos ¿se da cuenta por qué no hay reacción en este otro caso?

$$Br_2(l) + Cl^-(aq) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

Predicciones como las que se acaban de hacer son adecuadas para los halógenos Cl_2, Br_2, y I_2, pero no para el F_2. Teniendo en cuenta sólo las afinidades electrónicas no podemos explicar la *evidencia experimental* de que el F_2 es el agente oxidante más fuerte conocido entre todas las sustancias químicas.

Carácter ácido-base de los óxidos de los elementos. Algunos óxidos metálicos como el Li_2O reaccionan con el agua obteniéndose hidróxidos metálicos.

$$\underset{\text{un óxido básico}}{Li_2O(s)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{hidróxido de litio}}{2\,Li^+(aq) + 2\,OH^-(aq)}$$

Estos óxidos metálicos se llaman óxidos *básicos* o *anhídridos básicos*. **Anhídrido** significa "sin agua". Una "base sin agua" se transforma en base cuando se añade agua. Por tanto, al reaccionar con agua el anhídrido básico Li_2O se transforma en la base LiOH y el BaO se transforma en $Ba(OH)_2$.

Algunos óxidos no metálicos como el SO_2 reaccionan con agua dando disoluciones ácidas. Estos óxidos no metálicos se llaman óxidos *ácidos* o anhídridos ácidos. El SO_2(g) reacciona con agua produciéndose H_2SO_3, un ácido débil.

$$\underset{\text{un óxido básico}}{SO_2(g)} + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido sulfuroso}}{H_2SO_3(aq)}$$

Veamos ahora las propiedades ácido-base de los óxidos de los elementos del tercer período. Es de esperar que los óxidos metálicos de la parte izquierda del período sean básicos y los óxidos no metálicos de la derecha sean ácidos, pero ¿cuándo y cómo cambia el carácter del óxido? El Na_2O y el MgO dan disoluciones acuosas básicas. El Cl_2O, el SO_2 y el P_4O_{10} dan disoluciones ácidas. El SiO_2 (cuarzo) no se disuelve en agua. Sin embargo, se disuelve un poco en disoluciones muy básicas obteniéndose silicatos (compuestos similares a los carbonatos que forma el CO_2 en disolución básica). Por esta razón consideramos al SiO_2 un óxido ácido.

Atención a... La ley periódica y el mercurio



Probablemente sabe que el mercurio es un líquido a temperatura ambiente, hecho que resulta sorprendente para los químicos. A partir de la ley periódica se esperaría que el mercurio fuese un sólido. El zinc y el cadmio, los elementos por encima del mercurio en el Grupo 12, son sólidos. Sus puntos de fusión son 419,6 y 320,9 °C, respectivamente. Basándose en estos valores y aplicando el método de predicción de la Sección 10.7, esperaríamos que el mercurio fuese un sólido metálico blando con un punto de fusión (pf) de aproximadamente 200 °C.

Suponga que basamos nuestra predicción en los vecinos del mercurio en el sexto periodo. Inmediatamente a su izquierda encontramos los metales Pt ($Z = 78$, pf = 1172 °C) y Au ($Z = 79$, pf = 1064 °C). Inmediatamente a su derecha encontramos dos metales más Tl ($Z = 81$, pf = 303 °C) y Pb ($Z = 82$, pf = 328 °C). A partir de estos datos esperaríamos un punto de fusión para el Hg ($Z = 80$) bastante superior a 300 °C. En su lugar observamos un punto de fusión de −38,86 °C.

1	2	13	14	15	16	17
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Sn	Po	At

▲ FIGURA 10.17
Óxidos ácidos, básicos y anfóteros de los elementos de los bloques *s* y *p*
Los óxidos ácidos se muestran en rojo, los óxidos básicos en azul y los óxidos anfóteros en color pardo.

El aluminio, buen conductor del calor y la electricidad, es claramente un metal desde el punto de vista de sus propiedades físicas. Sin embargo, el Al_2O_3 puede actuar como un óxido ácido *o* básico. Los óxidos que tienen esta propiedad se llaman **anfóteros**, término derivado de la palabra griega *amphos* que significa "ambos"). El Al_2O_3 es insoluble en agua, pero muestra su carácter anfótero porque reacciona con las disoluciones tanto ácidas como básicas.

$$\underset{\text{base}}{Al_2O_3(s)} + \underset{\text{ácido}}{6\,HCl(aq)} \longrightarrow 2\,AlCl_3(aq) + 3\,H_2O(l)$$

$$\underset{\text{ácido}}{Al_2O_3(s)} + \underset{\text{base}}{2\,NaOH(aq)} + 3\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{aluminato de sodio}}{2\,Na[Al(OH)_4](aq)}$$

Esta naturaleza anfótera del Al_2O_3 representa el tránsito de los óxidos básicos a los ácidos en el tercer período de los elementos. La Figura 10.17 resume las propiedades ácido-base de los óxidos de los elementos de los grupos principales.

Resumen

El fundamento experimental de la tabla periódica de los elementos es la ley periódica: algunas propiedades se repiten periódicamente cuando los elementos se disponen en orden creciente de número atómico. El fundamento teórico es que las propiedades de un elemento están relacionadas con la configuración electrónica de sus átomos y los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica tienen configuraciones similares.

El carácter metálico o no metálico de los átomos puede relacionarse con un conjunto de propiedades atómicas. En general, se asocian con los metales los radios atómicos grandes y las energías de ionización bajas y con los no metales los radios atómicos pequeños, las energías de ionización altas y las afinidades electrónicas con valores negativos grandes. Las propiedades magnéticas de un átomo o ion se deben a la presencia o ausencia de electrones desapareados y son de gran utilidad para establecer configuraciones electrónicas. Se dan varios ejemplos de predicciones y comparaciones de propiedades basadas en la tabla periódica.

El motivo por el que el mercurio es un líquido a temperatura ambiente es algo misterioso y no se comprende por completo. En esta limitada discusión podemos solamente indicar la explicación más probable, que proviene de una fuente inesperada, la teoría de Einstein de la relatividad. Según esta teoría la masa de una partícula *aumenta* si la partícula viaja a velocidades próximas a las de la luz. El valor de la masa del electrón en la Tabla 2.1 es su *masa en reposo*. Está justificado utilizar esta masa en reposo siempre que el electrón se mueva a velocidades bajas o moderadas. Sin embargo, en los átomos con número atómico alto, debido a su gran carga nuclear, los electrones que se acercan al núcleo aumentan mucho su velocidad y, por consiguiente, sus masas.

El efecto relativista del modelo mecanocuántico es más importante para los electrones *s* porque estos electrones son los que tienen la probabilidad más alta de encontrarse cerca del núcleo. Al aumentar la velocidad y con ella la masa del electrón, tiene lugar la correspondiente disminución del tamaño del orbital electrónico y de la energía del orbital. Debido a la disminución de energía del orbital $6s$ y a la estabilidad de la configuración electrónica $5s^25p^65d^{10}6s^2$ del Hg, se debilitan tanto los enlaces entre los átomos de Hg que no puede mantenerse una estructura sólida a temperatura ambiente. El mercurio se hace casi tan estable como un gas noble, una especie de líquido noble.

La disminución del tamaño de los orbitales *s* por efectos relativistas afecta a todos los átomos de los metales pesados, pero es máxima para el mercurio. Cuando se estudien nuevos elementos pesados, como los descubiertos recientemente con $Z = 112$, 114, 116 y 118, los químicos podrán encontrar otras desviaciones importantes de la ley periódica.

Ejemplo de recapitulación

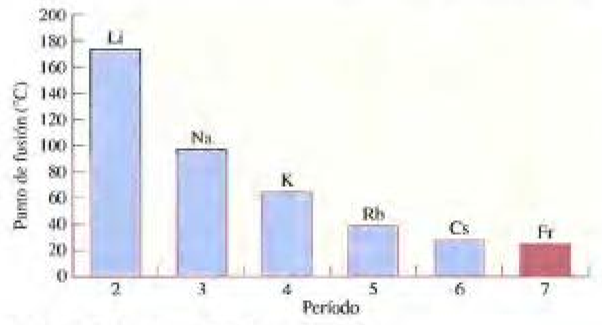
El francio ($Z = 87$) es un elemento radiactivo extremadamente raro que se forma cuando el actinio ($Z = 89$) emite una partícula alfa. El francio se encuentra en la naturaleza en los minerales de uranio, pero se estima que no hay más de 15 g de francio en toda la corteza terrestre, de 1 km de espesor. Se han medido pocas propiedades del francio, pero algunas de ellas pueden deducirse teniendo en cuenta su posición en la tabla periódica.

Estime el punto de fusión, la densidad y el radio atómico (metálico) del francio.

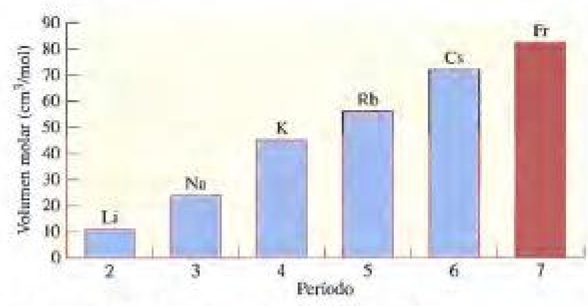
1. *Busque el Fr (Z = 89) en la tabla periódica.* El símbolo Fr corresponde al elemento con número atómico 87 al final del Grupo 1 en el período 7.

2. *Determine el punto de fusión del Fr. Véanse* en primer lugar los puntos de fusión de los metales alcalinos (Grupo 1) que aparecen en la Sección 10.1. Li, 174° C; Na, 97,8° C; K, 63,7° C; Rb, 38,9° C; Cs, 28,5° C.

Observe que los puntos de fusión y las diferencias entre los sucesivos puntos de fusión disminuyen al descender en el grupo. Como puede verse en el diagrama de barras mostrado a continuación, la disminución del K al Rb es aproximadamente 25 °C y del Rb al Cs es aproximadamente 10 °C. De acuerdo con esta pauta de diferencias que se reducen a la mitad aproximadamente, cabe esperar una diferencia de aproximadamente 5 °C entre el Cs y el Fr. Por tanto, el punto de fusión del Fr debe ser aproximadamente 24 °C.



▲ Variación del punto de fusión con el período.



▲ Variación de los volúmenes molares con el periodo.

3. *Determine el volumen atómico y la densidad del Fr.* Para establecer las variaciones de los volúmenes atómicos del Grupo 1, se pueden estimar los volúmenes en la Figura 10.1. Los valores resultantes son: Li, 12 cm^3/mol; Na, 23 cm^3/mol; K, 45 cm^3/mol; Rb, 56 cm^3/mol; Cs, 70 cm^3/mol.

Como puede verse en el diagrama de barras, el volumen molar aumenta al descender en un grupo y la velocidad de aumento es aproximadamente constante al acercarse al Cs. El aumento es 11 cm^3/mol al pasar del K al Rb y es 14 cm^3/mol, al pasar del Rb al Cs. Una estimación razonable del volumen atómico del Fr puede ser 82 cm^3/mol.

Para estimar la densidad del Fr, se necesita estimar primero su masa atómica. Se puede tomar como masa molar del Fr ($Z = 87$) el valor medio de las masas molares del Rn ($Z = 86$) y del Ra ($Z = 88$): $\frac{(222 + 226)}{2} = 224$ g/mol. Para obtener la densidad se utiliza la relación entre volumen atómico (molar), masa molar y densidad (Ecuación 10.1) resultando

$$\text{densidad} = \frac{224 \text{ g/mol}}{82 \text{ cm}^3/\text{mol}} = 2.7 \text{ g/cm}^3$$

4. *Determine el radio atómico del Fr.* En la la Figura 10.4 se observa que el radio atómico del Cs (265 pm) es aproximadamente 15 pm superior al del Rb (250 pm). Cabe esperar que el radio atómico del Fr sea 15 pm mayor, es decir, 280 pm.

Términos clave

afinidad electrónica, *AE* (10.5)
anfótero (10.7)
anhídrido (10.7)
carga nuclear efectiva, Z_{ef} (10.3)
diamagnético (10.6)
energía de ionización, *I* (10.4)
isoelectrónico (10.3)
ley periódica (10.1)
metaloide (10.2)
paramagnético (10.6)
radio covalente (10.3)
radio iónico (10.3)
radio metálico (10.3)

Cuestiones de repaso

1. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** isoelectrónico; **(b)** electrones de la capa de valencia; **(c)** metal; **(d)** no metal; **(e)** metaloide.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** ley periódica; **(b)** energía de ionización; **(c)** afinidad electrónica; **(d)** paramagnetismo.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** elementos lantánidos y actínidos; **(b)** radio covalente y radio metálico; **(c)** número atómico y carga nuclear efectiva; **(d)** energía de ionización y afinidad electrónica; **(e)** paramagnético y diamagnético.
4. Encuentre en la tabla periódica tres parejas de elementos que no están ordenados según el orden creciente de sus masas atómicas. ¿Por qué es necesario invertir su orden en la tabla?
5. Indique para el átomo $^{118}_{50}Sn$, el número de: **(a)** protones en el núcleo; **(b)** neutrones en el núcleo; **(c)** electrones 4*d*; **(d)** electrones 3*s*; **(e)** electrones 5*p*; **(f)** electrones en la capa de valencia.
6. Identifique entre los siguientes iones las parejas que sean *isoelectrónicas*. Fe^{2+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}, F^-, Co^{2+}, Co^{3+}, Sr^{2+}, Cu^+, Zn^{2+}, Al^{3+}.
7. ¿Es posible que dos átomos distintos sean isoelectrónicos?, ¿y dos cationes distintos?, ¿y dos aniones distintos?, ¿y un anión y un catión? Justifique su respuesta.
8. *Véase* la tabla periódica de la contracubierta delantera e indique: **(a)** el elemento con un mayor carácter no metálico; **(b)** el metal de transición con el número atómico más bajo; **(c)** el metaloide cuyo número atómico es la media de los números atómicos de dos gases nobles.
9. Indique para cada uno de los siguientes pares, el átomo que tiene un tamaño *mayor*: **(a)** Te o Br; **(b)** K o Ca; **(c)** Ca o Cs; **(d)** N o O; **(e)** O o P; **(f)** Al o Au.
10. Entre las siguientes especies (átomos o iones), indique cuál es la *más pequeña* y cuál es la *mayor*: el átomo Al, el átomo F, el átomo As, el ion Cs^+, el ion I^-, el átomo N.

11. Utilice los principios establecidos en este capítulo para ordenar los siguientes átomos en orden *creciente* de sus valores para la primera energía de ionización: Sr, Cs, S, F, As.
12. Indique el símbolo del elemento: **(a)** del Grupo 14 que tiene los átomos más pequeños; **(b)** del quinto período que tiene los átomos mayores; **(c)** del Grupo 17 que tiene la primera energía de ionización más baja.
13. ¿Qué energía, expresada en julios, debe absorberse para transformar en Na^+ todos los átomos que hay en 1,00 mg de Na *gaseoso*? La primera energía de ionización del Na es 495,8 kJ/mol.
14. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera indique cuál de los siguientes átomos Bi, S, Ba, As, y Ca **(a)** es más metálico; **(b)** es más no metálico; **(c)** ocupa una posición intermedia cuando se los ordena según valores crecientes de su primera energía de ionización.
15. Ordene los siguientes elementos en orden *decreciente* de su carácter metálico: Sc, Fe, Rb, Br, O, Ca, F, Te.
16. ¿Cuáles de las siguientes especies espera que sean diamagnéticas y cuáles paramagnéticas? **(a)** K^+; **(b)** Cr^{3+}; **(c)** Zn^{2+}; **(d)** Cd; **(e)** Co^{3+}; **(f)** Sn^{2+}; **(g)** Br.
17. Empareje cada uno de los apartados con letras de la columna de la izquierda con el apartado o apartados numerados de la columna de la derecha más adecuados. Puede ser necesario utilizar repetidamente alguno de los apartados numerados y no utilizar alguno de ellos.

(a) Tl	1. Un metal alcalinotérreo.
(b) $Z = 70$	2. Un elemento del quinto período y del Grupo 15.
(c) Ni	3. El radio atómico mayor de todos los elementos.
(d) $[Ar]4s^2$	4. Un elemento del cuarto período y del Grupo 16.
(e) Un metaloide	5. $3d^8$.
(f) Un no metal	6. Un electrón *p* en una capa con el valor más alto de *n*.
	7. La energía de ionización más baja de todos los elementos.
	8. Un elemento del bloque *f*.

18. Los puntos de ebullición de los gases nobles aumentan hacia abajo en el grupo como sigue: He, 4,2; Ne, 27,1; Ar, 87,3; Kr, 119,7; y Xe, 165 K. ¿Cuál sería su estimación del punto de ebullición del radón?

Ejercicios

La ley periódica

19. Utilice datos de la Figura 10.1 y la Ecuación (10.1) para estimar la densidad que puede esperarse para el elemento 114, descubierto recientemente. Suponga un número másico de 298.
20. Suponga que el lantano ($Z = 57$) fuese un elemento descubierto recientemente con una densidad de 6,145 g/cm³. Estime su masa molar.
21. A partir de las siguientes densidades, expresadas en gramos por centímetro cúbico, de varios elementos en sus estados estándar a 298 K, demuestre que la densidad es una propiedad periódica de estos elementos: Al, 2,699; Ar, 0,0018; As, 5,778; Br, 3,100; Ca, 1,550; Cl, 0,0032; Ga, 5,904; Ge, 5,323; Kr, 0,0037; Mg, 1,738; P, 1,823; K, 0,856; Se, 4,285; Si, 2,336; Na, 0,968; S, 2,069.
22. Los siguientes puntos de fusión están en grados Celsius. Demuestre que el punto de fusión es una propiedad periódica de estos elementos: Al, 660; Ar, −189; Be, 1278; B, 2300; C, 3350; Cl, −101; F, −220; Li, 179; Mg, 651; Ne, −249; N, −210; O, −218; P, 590; Si, 1410; Na, 98; S, 119.

La tabla periódica

23. La tabla periódica de Mendeleev no excluía la posibilidad de incluir un grupo nuevo de elementos en la tabla existente, como sucedió con los gases nobles. El trabajo de Moseley excluyó esta posibilidad. Explique esta diferencia.
24. Explique por qué los períodos de la tabla periódica no tienen todos el mismo número de elementos.
25. Suponga que el séptimo período tuviese 32 elementos, ¿cuál sería el número atómico del gas noble siguiente del radón (Rn)? ¿y del metal alcalino siguiente al francio (Fr)? ¿Cuáles serían los valores aproximados de sus masas atómicas?
26. Con respecto al séptimo período incompleto de la tabla periódica ¿cuál sería el número atómico del elemento: **(a)** para el que quedase completa la subcapa 6*d*; **(b)** que se pareciese más al bismuto; **(c)** que fuese un gas noble?

Radios atómicos y radios iónicos

27. Explique por qué los radios atómicos no aumentan de manera uniforme cuando aumenta el número atómico.
28. Las masas de los átomos individuales pueden determinarse con gran precisión, pero hay una incertidumbre considerable acerca del tamaño exacto de un átomo. Explique por qué sucede esto.
29. ¿Cuál es **(a)** el átomo más pequeño del Grupo 13; **(b)** el más pequeño de los siguientes átomos: Te, In, Sr, Po, Sb? ¿Por qué?
30. ¿Como esperaría que fuesen los tamaños del ion hidrógeno, H^+, y del ion hidruro, H^-, en comparación con los de los átomos de H y He? Razone su respuesta.
31. Todas las especies isoelectrónicas que aparecen en este texto tienen la configuración electrónica de los gases nobles. ¿pueden dos iones ser isoelectrónicos *sin* tener las configuraciones electrónicas de gas noble? Razone su respuesta.
32. Las especies que se dan a continuación son *isoelectrónicas* con el gas noble kriptón. Ordénelas según los radios *crecientes* y comente los principios en los que se basa para hacerlo. Rb^+, Y^{3+}, Br^-, Sr^{2+}, Se^{2-}.
33. Ordene las siguientes especies según los radios *crecientes*: Br, Li^+, Se, I^-. Razone su respuesta.
34. Explique por qué no podemos utilizar las generalizaciones presentadas en las Figura 10.11 para contestar a la pregunta: ¿cuál es mayor un átomo de Al o un átomo de I?

Energías de ionización. Afinidades electrónicas

35. ¿Hay algún átomo que tenga su segunda energía de ionización (I_2) más pequeña que la primera (I_1)? Razone su respuesta.

36. Algunas afinidades electrónicas tienen valores negativos y otras cero o positivos. ¿Por qué no sucede esto con las energías de ionización?

37. ¿Qué energía, expresada en kilojulios, hace falta para arrancar todos los electrones de la tercera capa de un mol de átomos de silicio gaseoso?

38. ¿Cuál es el número máximo de iones Cs^+ que pueden obtenerse por cada julio de energía absorbida por una muestra gaseosa de átomos de Cs?

39. La obtención de iones bromuro gaseosos a partir de moléculas de bromo puede considerarse como un proceso de dos etapas, siendo la primera de ellas

$$Br_2(g) \longrightarrow 2\,Br(g) \qquad \Delta H = +193\ kJ$$

Indique si la formación del $Br^-(g)$ a partir del $Br_2(g)$ es un proceso endotérmico o exotérmico.

40. Utilice las energías de ionización y las afinidades electrónicas que se dan en el texto para determinar si la siguiente reacción es endotérmica o exotérmica.

$$Mg(g) + 2\,F(g) \longrightarrow Mg^{2+}(g) + 2\,F^-(g)$$

41. El ion Na^+ y el átomo de Ne son isoelectrónicos. La facilidad con que pierde un electrón un átomo gaseoso de Ne, I_1, tiene un valor de 2081 kJ/mol. La facilidad con que pierde un electrón un ion gaseoso Na^+, I_2, tiene un valor de 4562 kJ/mol. ¿Por qué no son iguales estos valores?

42. Los datos que se dan para la formación de un *anión* gaseoso Li^- en la Figura 10.10 parecen energéticamente favorables, es decir, se cede energía cuando los atomos gaseosos de Li aceptan electrones. Comente si es posible formar un compuesto estable que tenga el ion Li^-, como Li^+Li^- o Na^+Li^-.

Propiedades magnéticas

43. Solamente una de las especies que se dan a continuación tiene electrones desapareados. Indique cuál es y explique su respuesta. F^-, Ca^{2+}, Fe^{2+}, S^{2-}.

44. Escriba configuraciones electrónicas consistentes con los siguientes datos de números de electrones desapareados: Ni^{2+}, dos; Cu^{2+}, uno; Cr^{3+}, tres.

45. ¿Serán paramagnéticos todos los átomos con un número atómico impar? ¿Serán diamagnéticos todos los átomos con un número atómico par? Razone su respuesta.

46. Ni el Fe^{2+} ni el Fe^{3+} tienen electrones 4*s* en su configuración electrónica. ¿Cuántos electrones desapareados espera que tengan estos iones? Razone su respuesta.

Predicciones basadas en la tabla periódica

47. Utilice las ideas introducidas en este capítulo para indicar **(a)** tres metales que es de esperar muestren el efecto fotoeléctrico con luz visible y tres que no lo muestren; **(b)** el elemento gas noble que tendría la mayor densidad en estado líquido; **(c)** el valor aproximado de I_1 para el fermio ($Z = 100$); **(d)** el valor aproximado para la densidad del radio sólido ($Z = 88$).

48. El calor de atomización de un elemento es la cantidad de energía necesaria para transformar la cantidad adecuada de un elemento en su estado estándar en un mol de átomos en estado gaseoso. Los calores de atomización, expresados en kilojulios por mol, para tres elementos del Grupo 14 son: carbono, 717; silicio, 452 y estaño, 302 kJ/mol, respectivamente. Estime el calor de atomización del germanio.

49. El galio es un elemento importante desde el punto de vista comercial y es utilizado en la industria de semiconductores para obtener arseniuro de galio. El galio no se conocía en tiempos de Mendeleev, que predijo propiedades de este elemento. Prediga las siguientes propiedades del galio: **(a)** su densidad; **(b)** la fórmula y la composición centesimal de su óxido. [*Sugerencia:* utilice la Figura 10.1, la Ecuación (10.1) y la tabla periódica de Mendeleev (Sección 10.1).]

50. Estime el punto de ebullición que falta en las siguientes series de compuestos.
(a) CH_4, −164 °C; SiH_4, −112 °C; GeH_4, −90 °C; SnH_4, ______? °C.
(b) H_2O, ___? °C; H_2S, −61 °C; H_2Se, −41 °C; H_2Te, −2 °C.
¿Está de acuerdo su estimación para (b) con el valor experimental?

51. Para los siguientes grupos de elementos, seleccione el elemento que tenga la propiedad requerida.
(a) El átomo mayor: Mg, Mn, Mo, Ba, Bi, Br.
(b) La primera energía de ionización más pequeña: B, Sr, Al, Br, Mg, Pb.
(c) La afinidad electrónica más negativa: As, B, Cl, K, Mg, S.
(d) El mayor número de electrones desapareados: F, N, S^{2-}, Mg^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}.

52. Empareje cada uno de los apartados con letras de la columna de la izquierda con el apartado numerado adecuado de la columna de la derecha. Deben utilizarse todos los apartados numerados y algunos de ellos más de una vez.

(a) $Z = 32$	1. Dos electrones *p* desapareados.
(b) $Z = 8$	2. Diamagnético.
(c) $Z = 53$	3. Afinidad electrónica más negativa que el elemento que le precede y el que le sigue en su período.
(d) $Z = 38$	
(e) $Z = 48$	
(f) $Z = 20$	4. Primera energía de ionización más baja que la del Ca pero mayor que la del Cs.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

53. Complete y ajuste las siguientes reacciones. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $Rb(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $I_2(s) + Na^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow$
(c) $SrO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$

54. Escriba ecuaciones ajustadas que representen
(a) El desplazamiento de un anión haluro en disolución acuosa por el bromo líquido.
(b) La reacción con agua de un metal alcalino con $Z > 50$.
(c) La reacción del decaóxido de tetrafósforo con agua.
(d) La reacción del óxido de aluminio con ácido sulfúrico en disolución acuosa.

55. A continuación se representan cuatro átomos y/o iones según sus radios iónicos y/o atómicos relativos.



¿Cuál de los siguientes conjuntos de especies es compatible con el diagrama? Razone su respuesta.
(a) C, Ca^{2+}, Cl^-, Br^-; **(b)** Sr, Cl, Br^-, Na^+; **(c)** Y, K, Ca, Na^+; **(d)** Al, Ra^{2+}, Zr^{2+}, Mg^{2+}; **(e)** Fe, Rb, Co, Cs.

56. Si alguna vez se sintetiza el elemento 168 en cantidad suficiente examine qué probabilidad tiene este elemento de ser un "líquido noble" a 298 K y 1 atm. A continuación se da una tabla con datos que pueden ser útiles. ¿Podría ser el elemento 168 un "sólido noble" a 298 K y 1 atm? Utilice la notación *spdf* para indicar la configuración electrónica que espera para este elemento.

Elemento	Masa atómica, u	pf, K	pe, K
Argón	39,948	83,95	87,45
Helio	4,0026	—	4,25
Kriptón	83,80	116,5	120,9
Neón	20,179	24,48	27,3
Radón	222	202	211,4
Xenón	131,29	161,3	166,1

57. Haga un esquema de una tabla periódica que incluya *todos* los elementos del cuerpo principal de la tabla. ¿Qué número de elementos tendría de ancho esta tabla?

58. En la época de Mendeleev se creía que el óxido de indio, con un contenido de 82,5 por ciento en masa de In, era el InO. Si este fuese el caso, ¿en qué grupo de la tabla de Mendeleev (Sección 10.1) debería situarse el indio?

59. En vez de aceptar la masa atómica del indio correspondiente a los datos del Ejercicio 58, Mendeleev propuso que la fórmula del óxido de indio era In_2O_3. Demuestre que esta suposición sitúa al indio en el grupo adecuado de la tabla periódica de Mendeleev vista en la Sección 10.1.

60. A continuación se dan dos propiedades atómicas del elemento germanio. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera estime los valores de estas propiedades para los siguientes elementos, expresándolos como mayor que, aproximadamente igual o menor que el valor para el Ge.

Elemento	Radio atómico	Primera energía de ionización
Ge	122 pm	762 kJ/mol
Al	?	?
In	?	?
Se	?	?

61. ¿Hubiera sido posible utilizar la escala Celsius o Farenheit en vez de la Kelvin para estimar los puntos de ebullición y fusión del bromo en el Ejemplo 10.5? Razone su respuesta.

62. Si en la fórmula X_2 los dos átomos X son del mismo halógeno, la sustancia es un elemento halógeno, como por ejemplo el Cl_2 o el Br_2. Si los dos átomos son distintos, como por ejemplo el Cl y el Br, estamos describiendo un compuesto *interhalogenado*. Utilice los datos de la Tabla 10.5 para estimar los puntos de fusión y ebullición de los compuestos *interhalogenados* BrCl y ICl.

63. Véase la Figura 10.8 y explique porqué no se mantiene constante la diferencia entre los radios iónicos de los aniones −1 y −2 al descender en la tabla periódica.

64. Explique porqué es más fácil calcular la tercera energía de ionización del Li(g) que la primera o la segunda energía de ionización. Calcule I_3 para el Li y exprese el resultado en kJ/mol.

65. En el año 1880 se determinó que un cloruro de uranio tenía 37,34 por ciento en masa de Cl y una masa fórmula aproximada de 382 u. Otros datos indicaban que el calor específico del uranio era 0,0276 cal $g^{-1}\,°C^{-1}$. ¿Concuerdan estos datos con la masa atómica del uranio establecida por Mendeleev? (*Sugerencia: véase* el Problema de seminario 111 del Capítulo 7).

66. Estime el volumen de un átomo de Na y de un mol de átomos de Na suponiendo que los átomos son esferas rígidas y utilizando el valor de 186 pm para el radio metálico de Na. ¿Qué concordancia hay entre este resultado y el valor del volumen atómico de la Figura 10.1? ¿Por qué hay tanta diferencia entre los dos valores?

67. Cuando se calienta fuertemente en una llama el cloruro de sodio, la llama toma el color amarillo asociado con el espectro de emisión de los átomos de sodio. La reacción que tiene lugar en el estado *gaseoso* es

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow Na(g) + Cl(g).$$

Calcule ΔH para esta reacción.

68. Utilice la información de los Capítulos 9 y 10 para calcular la segunda energía de ionización del átomo de He. Compare su resultado con el valor de 5251 kJ/mol que aparece en las tablas.

69. Utilizando solamente la tabla periódica de la contracubierta delantera, ordene las siguientes energías de ionización según sus valores *crecientes*: I_1 para el F; I_2 para el Ba; I_3 para el Sc; I_2 para el Na; I_3 para el Mg. Explique los casos que sean dudosos.

70. *Véase* la nota a pie de página de la Sección 10.4. Utilice valores de las constantes físicas fundamentales y otros datos de los apéndices para demostrar que 1 eV/atom = 96,49 kJ/mol.

71. Construya un diagrama de las raíces cuadradas de las energías de ionización frente a la carga nuclear para las series Li, Be^{+}, B^{2+}, C^{3+} y Na, Mg^{+}, Al^{2+}, Si^{3+}. Explique la relación que se obtiene, basándose en la expresión de Bohr para la energía de unión de un electrón en un átomo monoelectrónico.

Problemas de seminario

72. En la tabla se dan las funciones trabajo de varios metales:

Metal	Función trabajo ($J \times 10^{19}$)
Al	6,86
Cs	3,45
Li	4,6
Mg	5,86
Na	4,40
Rb	3,46

Indique cómo varían las funciones trabajo
(a) Al descender en un grupo.
(b) A lo largo de un periodo.
(c) Estime el valor de la función trabajo para el potasio y compárelo con el bibliográfico.
(d) ¿A qué propiedad periódica se parece más la función trabajo?

73. A continuación se dan las longitudes de onda características de rayos X de varios elementos:

Elemento	Longitud de onda de Rayos X (pm)
Mg	987
S	536
Ca	333
Cr	229
Zn	143
Rb	93

Utilice estos datos para calcular las constantes *A* y *b* de la relación de Moseley dada en el penúltimo apartado de la Sección 10.1. Compare el valor de A con el obtenido según la teoría de Bohr para las frecuencias emitidas por los átomos monoelectrónicos. Indique una interpretación razonable de la magnitud *b*.

74. Los átomos de sodio gaseosos absorben cuantos con las energías que se dan a continuación.

Energía del cuanto ($kJ\ mol^{-1}$)	Configuración electrónica
0	[Ne] $3s^1$
203	[Ne] $3p^1$
308	[Ne] $4s^1$
349	[Ne] $3d^1$
362	[Ne] $4p^1$

(a) La energía de ionización en el estado fundamental es 496 $kJ\ mol^{-1}$. Calcule las energías de ionización para cada uno de los estados de la tabla.
(b) Calcule Z_{ef} para cada estado.
(c) Calcule $\bar{r}_{nl}$ para cada estado.
(d) Interprete los resultados obtenidos en los apartados (b) y (c) en función de la penetración y el apantallamiento.

75. Las afinidades electrónicas se pueden estimar extrapolando los valores de Z_{ef} para los átomos e iones que tienen el mismo número de electrones que el ion negativo en cuestión. Utilice para ello los siguientes datos.

Átomo o ion: *EI*($kJ\ mol^{-1}$)	Átomo o ion: *EI*($kJ\ mol^{-1}$)	Átomo o ion: *EI*($kJ\ mol^{-1}$)
Ne: 2080	F: 1681	O: 1314
Na^{+}: 4565	Ne^{+}: 3963	F^{+}: 3375
Mg^{2+}: 7732	Na^{2+}: 6912	Ne^{2+}: 6276
Al^{3+}: 11 577	Mg^{3+}: 10 548	Na^{3+}: 9540

(a) Estime la afinidad electrónica del F y compare el valor obtenido con el experimental.
(b) Estime las afinidades electrónicas del O y N.
(c) Interprete los resultados obtenidos en función de la penetración y el apantallamiento.

76. Hemos visto que en las funciones de onda de los átomos hidrogenoides aparece la carga nuclear *Z* para los átomos e iones hidrogenoides modificada según la siguiente ecuación, con el fin de incorporar el fenómeno del apantallamiento.

$$Z_{ef} = Z - S$$

donde Z_{ef} es la carga nuclear efectiva y *S* es la constante de apantallamiento. En 1930, John C. Slater estableció el siguiente conjunto de reglas empíricas para calcular la constante de apantallamiento de un determinado electrón en un orbital *ns* o *np*.
(i) Escriba la configuración electrónica del elemento y agrupe la subcapas de la siguiente manera: $(1s)$, $(2s, 2p)$, $(3s, 3p)$, $(3d)$, $(4s, 4p)$, $(4d)$, $(4f)$, $(5s, 5p)$, …
(ii) Los electrones en los grupos a la derecha del grupo (ns, np) no contribuyen a la constante de apantallamiento del electrón.
(iii) Cada uno de los restantes electrones del grupo (ns, np) apantalla al electrón 0,35.
(iv) Cada uno de los electrones de la capa $n-1$ apantalla al electrón 0,85.
(v) Los electrones de la capa $n-2$ o de las capas inferiores apantallan completamente, es decir, contribuyen cada uno de ellos 1,00 a la constante de apantallamiento.

Cuando el electrón para el que se calcula la constante de apantallamiento está en un grupo *nd* o *nf*, se mantienen las reglas (ii) y (iii) pero las reglas (iv) y (v) se sustituyen por

(vi) Cada uno de los electrones de un grupo situado a la izquierda del grupo *nd* o *nf* contribuye 1,00 a la constante de apantallamiento.

(a) Calcule Z_{ef} para un electrón de valencia del oxígeno.

(b) Calcule Z_{ef} para un electrón 4*s* del Cu.

(c) Calcule Z_{ef} para un electrón 3*d* del Cu.

(d) Calcule Z_{ef} para los electrones de valencia de los elementos del Grupo 1 (incluyendo H) y demuestre que las reglas de Slater dan cuenta de las energías de ionización observadas para este grupo. (*Sugerencia*: no olvide el efecto de *n* en la energía del orbital)

(e) Calcule Z_{ef} para un electrón de valencia de los elementos situados desde Li hasta Ne y utilice los resultados para explicar la variación observada en las primeras energías de ionización de estos elementos.

(f) Utilizando las funciones radiales de la Tabla 9.1 y los valores de Z_{ef} calculados con las reglas de Slater, compare los diagramas de probabilidad radial de los orbitales 3*s*, 3*p*, y 3*d* de los átomos de H y Na. ¿Qué se observa en estos diagramas sobre el efecto del apantallamiento en las distribuciones de probabilidad radial?



Ejercicios multimedia

77. Describa para el tipo de iones formados para cada clase de elementos mostrada en la **Tabla periódica interactiva** (*e-Capítulo 10.2*) y la fuerza causante de su formación.

78. Después de ver la animación **Energía de ionización** (*e-Capítulo 10.5*): **(a)** escriba ecuaciones químicas ajustadas que describan los procesos asociados a las cuatro primeras energías de ionización del aluminio. **(b)** escriba las configuraciones electrónicas de los átomos e iones que aparecen en estas ecuaciones. **(c)** ¿Cuál es el porcentaje de aumento de la energía de ionización en cada una de estas etapas? **(d)** ¿Por qué I_4 del aluminio es mucho mayor que la tercera energía de ionización?

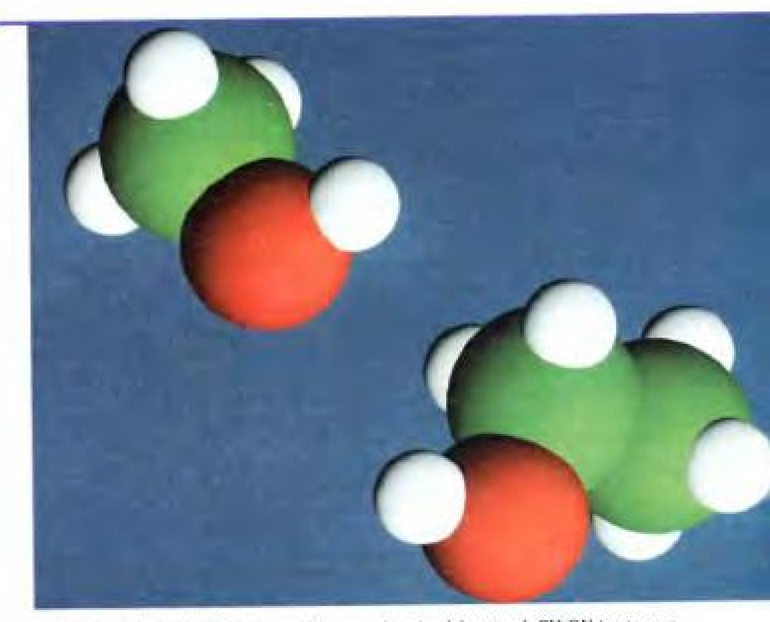
79. En la animación **Variaciones periódicas. Afinidad Electrónica** (*e-Capítulo 10.6*) se explican las afinidades electrónicas del argón y el cloro en base a sus respectivas configuraciones electrónicas. Explique de modo análogo la variación irregular de las afinidades electrónicas de los otros elementos de la tercera fila de la tabla periódica. Por ejemplo, ¿por qué el fósforo tiene una afinidad electrónica menos exotérmica que la del silicio?

80. La película **Propiedades físicas de los halógenos** (*e-Capítulo 10.7*), muestra la variación periódica de los puntos de fusión y ebullición con el tamaño de los átomos de los elementos. Describa qué pauta siguen estas propiedades físicas para los elementos del segundo período utilizando la **Tabla periódica interactiva** y explique las variaciones observadas a lo largo de este *período* de la tabla.

81. Indique cuáles de las propiedades químicas descritas en este capítulo (*véanse* las animaciones de los *e-Capítulos 10.4 a 10.8*), muestran variaciones debidas a los mismos factores atómicos. ¿Cuáles son los factores físicos responsables de estas variaciones?

11 Enlace químico I. Conceptos básicos

Contenido



Modelos tridimensionales construidos con ordenador del metanol, CH_3OH (parte superior izquierda), y etanol, CH_3CH_2OH (parte inferior derecha). En este capítulo se estudian los conceptos que permiten predecir las formas geométricas de las moléculas.

Piense en todo lo que ya sabemos sobre los compuestos químicos. Podemos determinar su composición y escribir sus fórmulas. Podemos representar las reacciones entre los compuestos por medio de ecuaciones químicas y podemos llevar a cabo cálculos estequiométricos y termoquímicos basados en estas ecuaciones. Todo esto puede hacerse sin pensar realmente en la estructura última de la materia: la estructura de átomos y moléculas. Sin embargo, la forma de una molécula, es decir, la disposición espacial de sus átomos, frecuentemente define el comportamiento químico de esa molécula. Si el agua tuviese una forma distinta, sus propiedades serían muy diferentes de las que nos resultan familiares y la vida tal como la conocemos no sería posible.

En este capítulo se estudiarán las interacciones entre átomos que se denominan enlaces químicos. La mayor parte de nuestra discusión se centrará en el método más simple de representar el enlace químico, el método conocido como teoría de Lewis. Sin embargo, también veremos otra teoría relativamente simple que predice las formas moleculares más probables. A lo largo del capítulo, intentaremos relacionar estas teorías con los datos experimentales que se conocen de las estructuras moleculares. En el Capítulo 12 estudiaremos con más profundidad el enlace químico y en el 13 describiremos las fuerzas que actúan entre las moléculas, las fuerzas intermoleculares, y aprenderemos algo más sobre la relación existente entre la forma de las moléculas y las propiedades de las sustancias.

11.1 Visión general de la teoría de Lewis

▶ A partir de 1962 se han sintetizado varios compuestos de Xe y Kr. Como se verá en este capítulo, aunque no es correcto asociar las configuraciones electrónicas de los gases nobles a la inercia química, todavía resulta útil un enfoque basado en las mismas.

En el período 1916-1919, dos americanos, G. N. Lewis e Irving Langmuir, y un alemán Walther Kossel, formularon una importante propuesta sobre el enlace químico: las configuraciones electrónicas de los átomos de gases nobles tienen algo especial, que es la causa de su inercia química y los átomos de otros elementos se combinan unos con otros para adquirir configuraciones electrónicas como las de los átomos de gases nobles. La teoría que se desarrolló a partir de este modelo estuvo especialmente ligada a G. N. Lewis y se denomina **teoría de Lewis**. Algunas ideas básicas en la teoría de Lewis son

1. Los electrones, especialmente los que están en la capa más externa o de valencia, juegan un papel fundamental en el enlace químico.
2. En algunos casos se *transfieren* electrones de un átomo a otro, formándose iones positivos y negativos que se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas denominadas **enlaces iónicos**.
3. En otros casos se *comparten* entre los átomos uno o más pares de electrones; esta compartición de electrones se denomina **enlace covalente**.
4. Los electrones se transfieren o se comparten de manera que los átomos adquieren una configuración electrónica especialmente estable. Generalmente se trata de una configuración de gas noble con ocho electrones más externos que constituyen un **octeto**.

▶ El término *covalente* fue introducido por Irving Langmuir.



▲ Gilbert Newton Lewis (1875-1946). A lo largo de este texto, se pone de manifiesto la contribución de Lewis al estudio del enlace químico. Sin embargo, igualmente importante es su pionera introducción de la termodinámica en el estudio de la química.

Símbolos y estructuras de Lewis

Lewis desarrolló un conjunto de símbolos especiales para su teoría. Un **símbolo de Lewis** consiste en un símbolo químico que representa el núcleo y los electrones internos de un átomo, junto con puntos situados alrededor del símbolo representando a los electrones de *valencia* o electrones más externos. Así el símbolo de Lewis para el silicio que tiene la configuración $[Ne]3s^2 3p^2$ es



El espín de los electrones todavía no había sido propuesto cuando Lewis formuló su teoría, así que Lewis no indicaba que dos de los electrones de valencia están apareados $(3s^2)$ y dos están desapareados $(3p^2)$. Nosotros escribiremos los símbolos de Lewis como él lo hacía. Situaremos puntos solitarios en los lados del símbolo hasta un máximo de cuatro y después emparejaremos los puntos hasta alcanzar un octeto. Los símbolos de Lewis se escriben habitualmente para los elementos de los grupos principales y en raras ocasiones para los elementos de transición. Los símbolos de Lewis para varios elementos de los grupos principales se escriben en el Ejemplo 11.1.



Variaciones periódicas: actividad sobre las estructuras de Lewis

EJEMPLO 11.1

Escritura de los símbolos de Lewis. Escriba símbolos de Lewis para los siguientes elementos: **(a)** N, P, As, Sb, Bi; **(b)** Al, I, Se, Ar.

Solución

(a) Estos son los elementos del Grupo 15. Sus átomos tienen todos *cinco* electrones de valencia ($ns^2\,np^3$). Los símbolos de Lewis tienen *cinco* puntos.



(b) El Al está en el Grupo 13; el I en el Grupo 17; el Se en el Grupo 16; el Ar en el Grupo 18.



Observe que para los elementos de los grupos principales el número de electrones de valencia, y por consiguiente el número de puntos que aparecen en un símbolo de Lewis, es igual al número del grupo para los elementos del bloque *s* y al "número del grupo menos 10" para los elementos del bloque *p*.

Ejemplo práctico A: Escriba símbolos de Lewis para Mg, Ge, K y Ne.

Ejemplo práctico B: Escriba símbolos de Lewis para Sn, Br^-, Tl^+ y S^{2-}.

(*Sugerencia:* ¿cómo son las configuraciones electrónicas de los iones en relación a las de los átomos de los que proceden?)

Una **estructura de Lewis** es una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia o compartición de electrones en un enlace químico.

Enlace iónico (transferencias de electrones):	Na× + ·C̈l̤: (Símbolos de Lewis)	⟶ [Na]$^+$[×C̈l̤:]$^-$ (Estructura de Lewis)	(11.1)
Enlace covalente (compartición de electrones):	H× + ·C̈l̤: (Símbolos de Lewis)	⟶ H×C̈l̤: (Estructura de Lewis)	(11.2)

En estos dos ejemplos los electrones de un átomo se representan mediante (×) y los del otro átomo mediante (·). Esto sirve para resaltar que en el enlace iónico se transfiere un electrón y en el enlace covalente se comparte un par de electrones. Sin embargo, es imposible distinguir los electrones y, de ahora en adelante, usaremos solamente puntos (·) para representar los electrones en las estructuras de Lewis.

El trabajo de Lewis se refirió principalmente al enlace covalente, enlace que resaltaremos en este capítulo. Sin embargo, las ideas de Lewis son aplicables también al enlace iónico. A continuación describiremos brevemente esta aplicación.

Estructuras de Lewis de compuestos iónicos

En la Sección 3.2 vimos que la unidad fórmula de un compuesto iónico es el conjunto más simple posible de cationes y aniones eléctricamente neutro que permite establecer la fórmula química del compuesto. La estructura de Lewis del cloruro de sodio (estructura 11.1) representa su unidad fórmula. En la estructura de Lewis de un compuesto iónico de elementos de grupos principales: (1) el símbolo de Lewis del ion metálico no tiene puntos si se han perdido todos los electrones de valencia y (2) se indican las cargas de los iones. Estas ideas se ilustran de forma más completa en el Ejemplo 11.2.

EJEMPLO 11.2

Escritura de las estructuras de Lewis de compuestos iónicos. Escriba las estructuras de Lewis de los sigientes compuestos: **(a)** BaO; **(b)** $MgCl_2$; **(c)** óxido de aluminio.

Solución

(a) Escriba el símbolo de Lewis y determine cuántos electrones debe ganar o perder cada átomo para adquirir la configuración de un gas noble. El Ba pierde dos electrones y el O gana dos.

$$Ba\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{O}}: \longrightarrow [Ba]^{2+}[:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-}$$

Estructura de Lewis

(b) Un átomo de Cl puede aceptar solamente *un* electrón porque tiene ya siete electrones de valencia y uno más le proporcionará un octeto completo. Por otra parte, un átomo de Mg debe perder *dos* electrones para tener la configuración del gas noble neón. *Así* que se necesitan dos átomos de Cl por cada átomo de Mg.

$$Mg\cdot + 2\,\cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow [Mg]^{2+}\ 2[:\ddot{\underset{..}{Cl}}:]^{-}$$

Estructura de Lewis

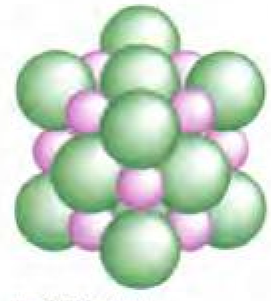
(c) No necesitamos que nos den la fórmula del óxido de aluminio. Se obtiene directamente de la estructura de Lewis que escribimos. La combinación de un átomo de Al que pierde tres electrones, y un átomo de O que gana dos, conduce a un electrón perdido de más. Para igualar los números de electrones perdidos y ganados necesitamos una unidad fórmula basada en *dos* átomos de Al y *tres* átomos de O.

$$2\,Al\cdot + 3\,\cdot\ddot{\underset{..}{O}}: \longrightarrow 2[Al]^{3+}\ 3[:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-}$$

Estructura de Lewis

Ejemplo práctico A: Escriba estructuras de Lewis aceptables para **(a)** Na_2S y **(b)** Mg_3N_2.

Ejemplo práctico B: Escriba estructuras de Lewis aceptables para **(a)** ioduro de calcio; **(b)** sulfuro de bario; **(c)** óxido de litio.



▲ FIGURA 11.1
Fragmento de un cristal iónico
Esta estructura consiste en iones Na^+ y Cl^- que se extienden de forma alternada en todas las direcciones incluyendo un número enorme de iones.

Los compuestos descritos en el Ejemplo 11.2 son compuestos iónicos *binarios* formados por cationes y aniones monoatómicos. Los compuestos iónicos *ternarios* más habituales están formados por iones monoatómicos *y poli*atómicos y el enlace entre los átomos del ion poliatómico es covalente. Estudiaremos algunos compuestos iónicos ternarios más adelante en este capítulo.

Con la excepción de pares iónicos como (Na^+Cl^-) que pueden encontrarse en estado *gaseoso*, las unidades fórmula de los compuestos iónicos no existen como entidades separadas, sino que cada catión está rodeado por aniones y cada anión por cationes. Estos iones, en número muy grande, se disponen en redes ordenadas denominadas *cristales iónicos* (Figura 11.1). En el Capítulo 13 se estudiarán estas estructuras cristalinas iónicas y las variaciones de energía que acompañan su formación.

11.2 Introducción al enlace covalente

Un átomo de cloro tiene tendencia a ganar un electrón, como indica su afinidad electrónica (−349 kJ/mol). ¿De qué átomo, sodio o hidrógeno, podrá obtenerse con más facilidad este electrón? Ninguno de estos dos átomos cede el electrón gratuitamente, pero la energía necesaria para arrancar un electrón de Na (I_1 = 496 kJ/mol) es mucho más pequeña que para H (I_1 = 1312 kJ/mol). En el Capítulo 10 vimos que cuanto más pequeña es la energía de ionización mayor carácter metálico tiene un elemento; el sodio es mucho más metálico que el hidrógeno (recuerde la Figura 10.11). De hecho, se considera que el hidrógeno es un *no metal*. Un átomo de hidógeno en el estado gaseosos no *cede* un electrón a otro átomo no metálico. El enlace entre un átomo de hidrógeno y un átomo de cloro implica la *compartición* de electrones. Esta compartición da lugar a un *enlace covalente*.

Para resaltar la compartición de electrones pensemos en la estructura de Lewis del HCl de la siguiente manera



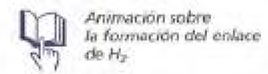
Los círculos de trazos representan las capas electrónicas externas de los átomos enlazados. El número de puntos que hay sobre cada círculo representa el número efectivo de electrones de cada capa de valencia. El átomo H tienen dos puntos, como en la configuración electrónica de He. El átomo Cl tienen ocho puntos, como en la configuración de la capa externa de Ar. Observe que contamos los dos electrones que están entre H y Cl (:) *dos veces*. Los átomos H y Cl comparten estos dos electrones. Este par de electrones compartidos constituye el enlace covalente. A continuación se dan otras dos estructuras de Lewis de moléculas simples.

▶ Las estructuras de Lewis de H_2O y Cl_2O sugieren que estas moléculas son lineales, cosa que no es cierta. La teoría de Lewis por sí sóla no resuelve la cuestión de la forma de las moléculas (*Véase* la Sección 11.7).

$$\mathrm{H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot + \cdot H \longrightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H} \quad \text{y} \quad \mathrm{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:}$$

agua — óxido de dicloro

Lo mismo que el átomo de Cl en el HCl, el átomo de O en las estructuras de Lewis del H_2O y Cl_2O está rodeado por ocho electrones, contando dos veces el par de electrones del enlace. Al conseguirse estos ocho electrones, el átomo de O cumple la **regla del octeto**, el requisito de tener ocho electrones, en la capa de valencia para cada átomo en una estructura de Lewis. Sin embargo, observe que el átomo de H es una excepción a esta regla. El átomo de H sólo puede tener dos electrones en la capa de valencia.


Animación sobre la formación del enlace de H_2

La teoría de Lewis nos ayuda a entender por qué el hidrógeno y el cloro elementales existen como moléculas diatómicas, H_2 y Cl_2. En ambos casos los dos átomos comparten un par de electrones. La compartición de un único par de electrones entre átomos enlazados da lugar a un **enlace covalente simple**. Para resaltar la importancia de los pares de electrones en la teoría de Lewis introducimos el término **par enlazante** para un par de electrones de un enlace covalente y **par solitario** para pares de electrones que no intervienen en el enlace. También es habitual reemplazar algunos pares de electrones, especialmente pares enlazantes, por guiones (—). Estas características se muestran en las siguientes estructuras de Lewis.

$$\mathrm{H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H} \quad \text{o} \quad \mathrm{H{-}H} \tag{11.3}$$

Par enlazante

$$\mathrm{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:} \quad \text{o} \quad \mathrm{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:} \tag{11.4}$$

Pares solitarios

Par enlazante

EJEMPLO 11.3

Escritura de estructuras de Lewis simples. Escriba una estructura de Lewis para la molécula de amoníaco.

Solución

Uno de los requisitos para escribir una estructura de Lewis es conocer la fórmula de la molécula que se va a representar. La fórmula del amoníaco es NH_3. Esta fórmula nos dice el número y tipo de átomos que deben representarse en la estructura. También es necesario saber el número de electrones de valencia de los átomos de la molécula.

Estos electrones se representan en los símbolos de Lewis de los átomos como se muestra a continuación.

$$\mathrm{H\cdot \quad H\cdot \quad H\cdot \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}:}$$

Ahora se puede reunir un átomo N y tres átomos H en una estructura que proporcione un octeto en la capa de valencia al átomo N y dos electrones de valencia a cada uno de los átomos H (obteniendo la configuración electrónica del He)

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{H:\ddot{N}:} \\ \mathrm{H} \end{array}$$

Ejemplo práctico A: Escriba estructuras de Lewis para Br_2, CH_4 y HOCl.

Ejemplo práctico B: Escriba estructuras de Lewis para NI_3, N_2H_4 y C_2H_6.

Enlaces covalentes coordinados

La teoría de enlace de Lewis describe el enlace covalente como una compartición de un par de electrones, pero esto no significa que cada uno de los átomos contribuya con un electrón al enlace. Un enlace covalente en el que uno de los átomos contribuye con ambos electrones del par compartido se llama un **enlace covalente coordinado**.

Al intentar unir un cuarto átomo de H a la estructura de Lewis del NH_3 del Ejemplo 11.3 se plantea un problema. El electrón aportado por el cuarto átomo de H elevaría a *nueve* el número de electrones de valencia alrededor del N y ya no tendríamos un octeto. Como se muestra en la Figura 11.2, no se forma la *molécula* de NH_4, sino que se forma el *ion* amonio NH_4^+. Es decir, el par de electrones solitario de una molécula arranca un átomo H de una molécula de HCl y los electrones del enlace H—Cl se quedan sobre el átomo de Cl. El resultado es que se une un ion H^+ a la molécula de NH_3 formándose el ion NH_4^+, y el par de electrones que quedan sobre el átomo de Cl lo convierten en un ion Cl^-.

$$\left[\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{H:\ddot{N}:H} \\ \mathrm{H} \end{array}\right]^+ \qquad (11.5)$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{H:\ddot{N}:} \\ \mathrm{H} \end{array} \curvearrowright \mathrm{H:\ddot{\underset{..}{Cl}}:} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \mathrm{H:\ddot{N}:H} \\ \mathrm{H} \end{array}\right]^+ + \left[:\ddot{\underset{..}{\mathrm{Cl}}}:\right]^-$$

▲ **FIGURA 11.2 Formación del ion amonio, NH_4^+**
El átomo de H del HCl deja su electrón unido al átomo de Cl y se une en forma de H^+ a una molécula de NH_3 a través del par de electrones solitario del átomo de N. Se forman los iones NH_4^+ y Cl^-.

El enlace formado entre el átomo de N de NH_3 y el ion H^+ es un *enlace covalente coordinado*. Sin embargo, es importante observar que una vez formado el enlace no se puede establecer cuál de los cuatro enlaces N—H es el enlace covalente coordinado. Por tanto, no se pude distinguir entre un enlace covalente coordinado y un enlace covalente normal.

Otro ejemplo de enlace covalente coordinado en otro ion muy frecuente es el ion hidronio.

$$\left[\mathrm{H:\ddot{O}:H} \atop \mathrm{H}\right]^+ \qquad (11.6)$$

Enlaces covalentes múltiples

En la descripción que se acaba de hacer del modelo de Lewis para el enlace químico covalente se ha utilizado un solo par de electrones para cada dos átomos que corresponde a un enlace covalente simple. Sin embargo, fecuentemente hace falta compartir más de un par de electrones para alcanzar el octeto (configuración electrónica de gas noble). Dos ejemplos donde se presenta esta situación son las moléculas de la atmósfera CO_2 y N_2.

Apliquemos en primer lugar al CO_2 los conceptos de las estructuras de Lewis. Escribiendo los símbolos de Lewis se ve que un átomo de C puede compartir un electrón de valencia con un átomo de O, formándose dos enlaces simples carbono-oxígeno.

$$:\ddot{O}\cdot \quad \cdot\dot{C}\cdot \quad \cdot\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}:\dot{C}:\ddot{O}:$$

Esto no hace que se complete un octeto ni en átomo de C ni en los dos de O. El problema se resuelve desplazando los electrones desapareados hacia la región del enlace, como muestran las flechas pequeñas.

$$:\ddot{O}:\dot{C}:\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}::C::\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}: \qquad (11.7)$$

En la estructura de Lewis (11.7), los átomos enlazados comparten entre sí *dos* pares de electrones (en total cuatro electrones) constituyendo un **enlace covalente doble** (=).

Intentemos ahora escribir una estructura de Lewis para la molécula de N_2. El primer intento puede de nuevo conducir a un enlace covalente simple correspondiente a la estructura errónea que se muestra a continuación.

$$:\dot{N}\cdot + \cdot\dot{N}: \longrightarrow :\dot{N}:\dot{N}: \quad (\textit{Incorrecto})$$

Cada átomo de N parece tener solamente *seis* electrones en la capa externa, en vez de los ocho que esperábamos. Se puede solucionar el problema trayendo cuatro electrones desapareados a la región intermedia entre los átomos de N y utilizándolos como pares enlazantes adicionales. En total ahora aparecen *tres* pares de electrones compartidos entre los átomos de N. El enlace entre los átomos de N en el N_2 es un **enlace covalente triple** (≡). Los enlaces covalentes dobles y triples se denominan **enlaces covalentes múltiples**.

$$:N:N: \longrightarrow :N:::N: \quad \text{o} \quad :N{\equiv}N: \qquad (11.8)$$

El enlace covalente triple del N_2 es un enlace muy fuerte, difícil de romper en una reacción química. La excepcional fuerza de este enlace hace que el $N_2(g)$ sea bastante inerte. Debido a ello, el $N_2(g)$ coexiste con el $O_2(g)$ en la atmósfera y solamente se forman óxidos de nitrógeno en cantidades de trazas a altas temperaturas. La falta de reactividad del N_2 hacia el O_2 es una condición esencial para la vida en la Tierra. La inercia del $N_2(g)$ hace también difícil sintetizar artificialmente compuestos de nitrógeno.

Otra molécula cuya estructura de Lewis tiene un enlace múltiple es el O_2. En este caso se puede escribir una estructura de Lewis con un enlace doble.

$$:\ddot{\underset{\cdot}{O}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot}{O}}: \longrightarrow :\ddot{O}:\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}::\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}=\ddot{O}: \ ? \qquad (11.9)$$

El símbolo de interrogación azul en la estructura (11.9) indica que existen dudas sobre la validez de esta estructura, el origen de estas dudas se ilustra en la Figura 11.3. La estructura no da cuenta del *paramagnetismo* del oxígeno, la molécula de O_2 debe tener electrones *desapareados*. Desafortunadamente no hay ninguna estructura de Lewis que sea del todo satisfactoria para el O_2. Sin embargo, en el Capítulo 12 se verá una descripción del enlace en la molécula de O_2 que explica *simultáneamente* el doble enlace y el paramagnetismo.



que el mero hecho de ser capaces de escribir una estructura de Lewis aceptable no prueba que ésta sea la estructura electrónica correcta. La prueba debe consistir en alguna evidencia experimental que confirme la estructura.

Continuaremos aplicando los conceptos introducidos en esta sección, pero hay un par de conceptos nuevos introducidos en la Sección 11.3 que serán de gran ayuda para escribir estructuras de Lewis aceptables.

11.3 Enlaces covalentes polares



▲ **FIGURA 11.3**
Paramagnetismo del oxígeno
El oxígeno líquido es atraído por el campo magnético de un imán.

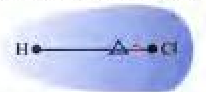
Los enlaces químicos se han introducido como pertenecientes a dos categorías claramente distinguibles: enlaces iónicos con electrones transferidos *por completo* y enlaces covalentes con pares de electrones compartidos *por igual*. Sin embargo, esto no es lo que sucede y muchos enlaces químicos tienen características de ambas categorías.

Un enlace covalente en el que dos átomos no comparten por igual los electrones se llama **enlace covalente polar**. En estos enlaces los electrones se desplazan hacia el elemento con mayor carácter no metálico. Observe en la Figura 11.4a la distribución por igual de la densidad de carga electrónica entre los dos átomos de H en el H_2 y entre los dos átomos de Cl en el Cl_2. En ambas moléculas, los dos átomos tienen la misma afinidad electrónica y los electrones no se desplazan hacia ninguno de los dos. Los centros de la carga positiva y negativa coinciden; ambos están en un punto equidistante de los dos núcleos atómicos. Los enlaces H—H y Cl—Cl *no* son *polares*. En el HCl, por otra parte, el Cl atrae los electrones con más fuerza que el H (Figura 11.4b). La densidad de carga electrónica es mayor en las proximidades del átomo de Cl que en las proximidades del átomo de H. El centro de cargas negativas está más cerca del núcleo de Cl que el centro de cargas positivas. Se dice que hay una separación de carga en el enlace H—Cl y que el enlace es *polar*. El enlace polar de HCl se puede representar mediante una estructura de Lewis en la que el par de electrones enlazante esté más próximo al Cl que al H.





(a) Enlaces covalentes no polares



(b) Enlace covalente polar

● = Núcleo atómico
△ = Centro de carga positiva
○ = Centro de carga negativa

▸ **FIGURA 11.4**
Enlaces covalentes polares y no polares
(a) En las moléculas diatómicas *no polares* de H_2 y Cl_2, el centro de la carga positiva está en la línea que une los núcleos de los átomos y equidista de ambos. El centro de la carga negativa está en el mismo punto. No hay separación de cargas. **(b)** En el enlace H—Cl el centro de la carga positiva está mucho más próximo al núcleo de Cl que al núcleo de H, pero esto es porque el núcleo de Cl tiene 17 unidades positivas de carga frente a solamente una unidad para el H. El centro de la carga negativa está todavía más próximo al núcleo de Cl. Esto es debido a que el Cl atrae más fuertemente que el H el par de electrones del enlace H—Cl. En un enlace *covalente polar* los centros de la carga positiva y negativa están separados.



▶ **FIGURA 11.5**
Analogía de un enlace covalente polar
El centro geográfico de los 48 estados contiguos de los Estados Unidos de América permanece fijo (△), pero el centro de la población (○) se está desplazando hacia el sur y el oeste. La separación entre estos dos centros es análoga a la separación de los centros de carga positiva y negativa en un enlace covalente polar. Al disminuir la distancia entre los centros, el enlace se hace menos polar.



¿Está preguntándose...?

¿Hay alguna analogía que pueda utilizarse para pensar en los enlaces covalentes polares?

Considere el mapa de la Figura 11.5 en el que se muestra el centro geográfico de los 48 estados contiguos de los Estados Unidos de América. Hay una manera de poner de manifiesto el significado de este centro: imagine que recorta el mapa e intenta mantenerlo en equilibrio sobre la punta de un alfiler. El centro geográfico es el punto del mapa donde tendría que situar el alfiler para alcanzar el equilibrio. También se muestra en el mapa el centro de la densidad de población de los Estados Unidos en varios momentos de su historia. Para situar el centro de la densidad de población imagine que marca con un lápiz en un mapa recortado y con peso despreciable un punto por cada persona que reside en cada localidad geográfica; a continuación busca el nuevo punto de equilibrio.

La analogía con el enlace polar consiste en considerar al centro geográfico como centro de la carga positiva y al centro de la población como centro de la carga negativa. Hace doscientos años había una gran separación entre estos dos centros, situación análoga a la de un enlace muy polar. Sin embargo, con el transcurso del tiempo ha disminuido la distancia entre los dos centros, situación análoga a la de un enlace menos polar. Si más adelante llegasen a coincidir ambos centros, la situación será análoga a la de un enlace no polar.

El símbolo $\delta+$ significa que el centro de cargas positivas está desplazado hacia el núcleo de H y el símbolo $\delta-$ significa que el centro de cargas negativas está desplazado hacia el núcleo de Cl. Se dice que hay una separación de carga con una carga *parcial* positiva sobre el H y una carga *parcial* negativa sobre el Cl.



Variaciones periódicas: animación sobre la electronegatividad

Electronegatividad

Se llega a la conclusión de que el enlace H—Cl debería ser polar porque el átomo de Cl tiene una mayor afinidad por los electrones que el átomo de H. La afinidad electrónica es, sin embargo, una propiedad atómica y para predecir acertadamente las polaridades de los enlaces es mejor basarse en una propiedad molecular que relacione la capacidad de los átomos para perder o ganar electrones cuando forman parte de una molécula, en vez de cuando están aislados. La **electronegatividad (EN)** describe la capacidad de un átomo para competir por los electrones con otros átomos a los que está unido. La electronegatividad está relacionada con la energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (AE). Una escala de electronegatividades muy utilizada, cuyos valores se dan en la Figura 11.6, es la diseñada por Linus Pauling (1901-1994). Los valores de Pauling para la EN van desde 0,7 hasta 4,0. En general, cuanto más pequeño sea EN, más metálico es el elemento y cuan-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,8	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac† 1,1														

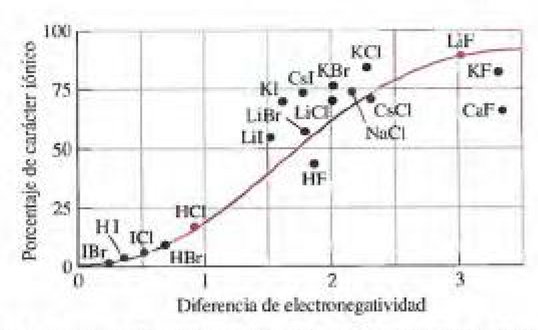
Leyenda: Inferior a 1,0; 1,0–1,4; 1,5–1,9; 2,0–2,4; 2,5–2,9; 3,0–4,0

*Lantánidos: 1,1–1,3
†Actínidos: 1,3–1,5

▲ FIGURA 11.6 **Electronegatividades de los elementos**
Como regla general, las electronegatividades *disminuyen* al descender en un grupo y *aumentan* de izquierda a derecha en un período de elementos. Los valores están tomados de L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3.ª edición, Cornell University, Ithaca, NY, 1960, p. 93. Pueden diferir algo de valores basados en otras escalas.

to más grande sea EN, más no metálico. También puede verse en la Figura 11.6 que la electronegatividad disminuye de arriba abajo en un grupo y aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un período de la tabla periódica.

A partir de los valores de la electronegatividad podemos describir la polaridad de un enlace covalente. Para ello se utiliza la **diferencia de electronegatividad, ΔEN**, que es el valor absoluto de la diferencia de los valores de EN en los átomos enlazados. Si el valor de ΔEN de los dos átomos es muy pequeño, el enlace entre ellos es esencialmente covalente. Si ΔEN es grande, el enlace es esencialmente iónico. Para valores intermedios de ΔEN, el enlace se considera covalente polar. En la Figura 11.7 se presenta una relación aproximada entre ΔEN y el porcentaje de carácter iónico de un enlace que resulta bastante útil.



▲ FIGURA 11.7 **Porcentaje de carácter iónico de un enlace químico en función de la diferencia de electronegatividad**

▶ Aunque de la Figura 11.7 parece deducirse que el enlace entre dos átomos metálicos idénticos debería ser covalente [Como en $Li_2(g)$], en los metales sólidos el enlace se extiende a través de una red formada por muchísimos átomos y es de un tipo denominado *metálico*, que se estudiará en el Capítulo siguiente.

Entre los elementos más metálicos y los elementos más no metálicos hay grandes diferencias en EN. Es de esperar que los enlaces en las combinaciones de estos elementos sean esencialmente iónicos. Entre dos átomos no metálicos las diferencias en EN son pequeñas y el enlace entre estos átomos será esencialmente covalente. Así que, incluso sin tener a mano una tabla de valores de EN, debería ser capaz de predecir el carácter de un enlace entre dos átomos. Simplemente establezca el carácter metálico/no metálico de los elementos enlazados a partir de la tabla periódica (recuerde la Figura 10.11).

EJEMPLO 11.4

Estimación de las diferencias de electronegatividad y de la polaridad de los enlaces.

(a) ¿Qué enlace es más polar, H—Cl o H—O?

(b) ¿Cuál es el porcentaje de carácter iónico de estos enlaces?

Solución

(a) Busque los valores de EN para el H, Cl y O en la Figura 11.6 y calcule ΔEN. $EN_H = 2{,}1$; $EN_{Cl} = 3{,}0$; $EN_O = 3{,}5$. Para el enlace H—Cl, $\Delta EN = 3{,}0 - 2{,}1 = 0{,}9$. Para el enlace H—O, $\Delta EN = 3{,}5 - 2{,}1 = 1{,}4$. Como su ΔEN es algo mayor, es de esperar que el enlace H—O sea el más polar.

(b) Determine el porcentaje de carácter iónico a partir de la Figura 11.7.

Enlace H—Cl: $\Delta EN = 0{,}9$; $\approx 20\%$ iónico
Enlace H—O: $\Delta EN = 1{,}4$; $\approx 35\%$ iónico

Ejemplo práctico A: ¿Cuál de los siguientes enlaces es más polar, es decir, cuál tiene un mayor carácter iónico: H—Br, N—H, N—O, P—Cl?

Ejemplo práctico B: ¿Qué enlace es más polar: C—S, C—P, P—O, o O—F?

11.4 Escritura de las estructuras de Lewis

En esta sección se combinan los conceptos introducidos en las tres primeras secciones del capítulo con unos pocos nuevos a fin de escribir una gran variedad de estructuras de Lewis.

Requisitos fundamentales

Empecemos recordando las características básicas de las estructuras de Lewis que se han visto hasta ahora.

- *Todos* los electrones de valencia de los átomos de una estructura de Lewis deben aparecer en ella.
- *Generalmente* todos los electrones de una estructura de Lewis están apareados.
- *Generalmente* cada átomo adquiere como capa externa un octeto de electrones. Sin embargo, el hidrógeno se limita a una capa externa de dos electrones.
- *Algunas veces* son necesarios enlaces covalentes múltiples (dobles o triples). Los átomos C, N, O , P y S son los que más fácilmente forman enlaces covalentes múltiples.

Esqueleto de la estructura

Al escribir una estructura de Lewis se suele comenzar estableciendo un **esqueleto estructural**. El esqueleto es una disposición de los átomos en el orden en que se enlazan unos con otros. En el esqueleto estructural resulta generalmente útil distinguir entre el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. Un **átomo central** está unido a dos o más átomos. Un **átomo terminal** está unido solamente a otro átomo. Consideremos como ejemplo el etanol, CH_3CH_2OH. Su esqueleto estructural coincide con la siguiente fórmula es-

tructural. En esta estructura se muestran en rojo los átomos centrales, los dos átomos de C y el átomo de O. Los átomos *terminales*, los seis átomos de H aparecen en azul.

```
    H  H
    |  |
H — C — C — O — H
    |  |
    H  H
```
(11.10)

A continuación se enumeran varias características de los átomos centrales y terminales y de las estructuras del esqueleto.

- *Los átomos de H son siempre átomos terminales.* Esto se debe a que un átomo de H sólo puede acomodar dos electrones en su capa de valencia, estando limitado a sólo un enlace con otro átomo. (Una excepción interesante y rara son algunos compuestos poco frecuentes de boro e hidrógeno.)
- *Los átomos centrales suelen ser los de menor electronegatividad.* En el esqueleto (11.10) los átomos de menor electronegatividad (2,1) son los átomos H, pero como se acaba de observar, estos átomos sólo pueden ser átomos terminales. Los átomos que les siguen en electronegatividad baja son los átomos de C y estos son los átomos centrales. Aunque el átomo de O tiene la electronegatividad más alta (3,5), también es un átomo central. Para que el O fuese un átomo terminal en la estructura (11.10) tendría que intercambiar su posición con un átomo de H que entonces se convertiría en átomo central, cosa que no es posible. Los casos más importantes en que los átomos de O son átomos centrales son estructuras con un enlace *peroxo* (—O—O—) o un grupo *hidroxi* (—O—H). En los restantes casos, el átomo de O es un átomo terminal.
- *Los átomos de C son casi siempre átomos centrales.* Esta es una útil característica a recordar cuando se escriben estructuras de Lewis de moléculas orgánicas.
- Con la excepción de un gran número de moléculas orgánicas en forma de cadena, las moléculas e iones poliatómicos tienen generalmente estructuras compactas y simétricas. Por tanto, de los dos esqueletos estructurales que se muestran a continuación para el ácido fosfórico, H_3PO_4, el que realmente se observa es el de la derecha, que tiene una estructura más compacta.

```
              H                        O — H
              |                        |
H — O — O — P — O — O — H      H — O — P — O — H
                                       |
                                       O
```
(*Incorrecto*) (*Correcto*)

Una estrategia para escribir estructuras de Lewis

En este momento, vamos a combinar todas las ideas que se han ido introduciendo en una estrategia específica para escribir una estructura de Lewis. Esta estrategia está planeada de modo que haya un punto de arranque y unos pasos consecutivos a seguir para alcanzar una estructura de Lewis aceptable.

1. Determine el número total de electrones de valencia de la estructura.

   Ejemplos. En la *molécula* de CH_3CH_2OH, hay *4* electrones de valencia por cada átomo de C o *8* por cada dos átomos de C; *1* por cada átomo de H o *6* para los seis átomos de H y *6* para el único átomo de O. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es

   $$8 + 6 + 6 = 20.$$

   En el ion poliatómico PO_4^{3-}, hay *5* electrones de valencia para el átomo de P y *6* para cada átomo de O o *24* para los cuatro átomos de O. Para obtener una carga de 3−, hay

que incorporar en la estructura otros *3* electrones de valencia. El número total de electrones de valencia en la estructura de Lewis es

$$5 + 24 + 3 = 32$$

En el ion poliatómico NH_4^+, hay *5* electrones de valencia para el átomo de N y *1* para cada átomo de H o *4* para los cuatro átomos de H. Para obtener una carga de 1+ hay que *eliminar* de la estructura uno de los electrones de valencia. El número total de electrones de valencia es

$$5 + 4 - 1 = 8$$

2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales.
3. Escriba un esqueleto estructural adecuado y una los átomos del esqueleto mediante enlaces covalentes *simples* (un sólo trazo).
4. Por cada enlace del esqueleto, reste *dos* electrones del número total de electrones de valencia.
5. Con los electrones de valencia restantes complete *primero* los octetos de los átomos terminales y *después* complete, en la medida de lo posible, los octetos del átomo o átomos centrales. Si los electrones de valencia existentes son justo los necesarios para completar los octetos de todos los átomos, la estructura obtenida en este momento es una estructura satisfactoria.
6. Si completada la etapa 5, falta un octeto a uno o más átomos centrales, desplace electrones de pares de solitarios de los átomos terminales formando enlaces covalentes *múltiples* con los átomos centrales.

La Figura 11.8 resume este procedimiento para escribir estructuras de Lewis.

EJEMPLO 11.5

Aplicación de la estrategia general para escribir una estructura de Lewis. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el cianógeno, C_2N_2, un gas venenoso utilizado como fumigante y propulsor de cohetes.

Solución

Etapa 1. Obtenga el número total de electrones de valencia. Cada átomo de C (Grupo 14) tiene *cuatro* y cada átomo de N (Grupo 15) tiene *cinco*. El número total de electrones de valencia es $4 + 4 + 5 + 5 = 18$.

Etapa 2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. El C tiene una electronegatividad (2,5) más pequeña que el N (3,0). Los átomos de C son átomos centrales y los átomos de N son átomos terminales.

Etapa 3. Escriba un esqueleto estructural aceptable uniendo los átomos mediante enlaces covalentes *simples*.

$$\mathrm{N{-}C{-}C{-}N}$$

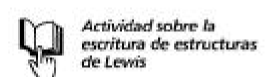
Etapa 4. Por cada enlace del esqueleto, reste *dos* electrones. Los tres enlaces en el esqueleto estructural incluyen *seis* de los 18 electrones de valencia. Quedan *12* electrones de valencia por asignar.

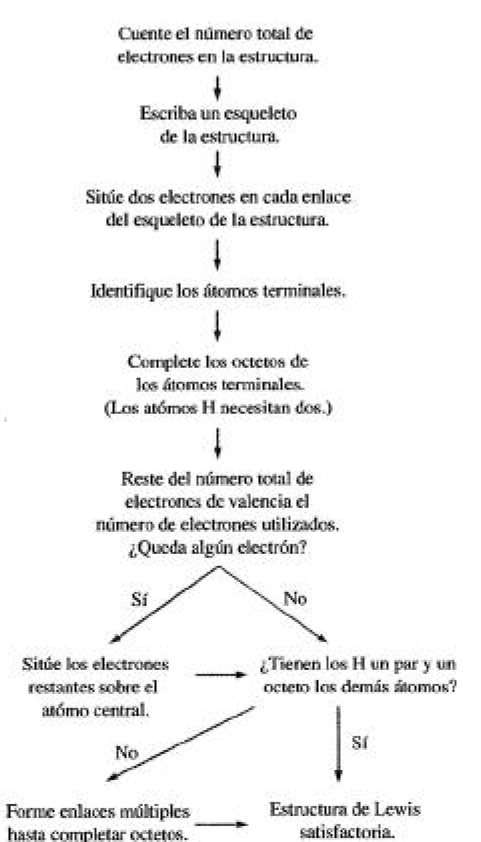
Etapa 5. Complete los octetos de los átomos terminales de N y, en la medida posible, los de los átomos de C centrales. Los *12* electrones de valencia sólo son suficientes para completar los octetos de los átomos de N.

$$:\ddot{\underset{..}{\mathrm{N}}}{-}\mathrm{C}{-}\mathrm{C}{-}\ddot{\underset{..}{\mathrm{N}}}:$$

Etapa 6. Desplace electrones de pares de solitarios de los átomos de N terminales formando enlaces covalentes múltiples con los átomos de C centrales. Los átomos de C tienen sólo cuatro electrones en la capa de valencia y necesitan cuatro más para completar un octeto. Por tanto, cada átomo de C necesita dos pares más, que adquiere al trasladar dos pares de electrones solitarios de cada átomo de N a su enlace con el átomo de C, como se muestra a continuación.

$$:\ddot{\underset{..}{\mathrm{N}}}{-}\mathrm{C}{-}\mathrm{C}{-}\ddot{\underset{..}{\mathrm{N}}}: \longrightarrow :\mathrm{N{\equiv}C{-}C{\equiv}N}:$$





▶ **FIGURA 11.8**
Esquema resumen para escribir estructuras de Lewis

Ejemplo práctico A: Escriba estructuras de Lewis aceptables para **(a)** CS_2, **(b)** HCN y **(c)** $COCl_2$.

Ejemplo práctico B: Escriba estructuras de Lewis aceptables para **(a)** ácido fórmico, HCOOH, y **(b)** acetaldehído, CH_3CHO.

EJEMPLO 11.6

Escritura de la estructura de Lewis de un ion poliatómico. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el ion nitronio, NO_2^+.

Solución

Etapa 1. Obtenga el número total de electrones de valencia. El átomo de N (Grupo 15) tiene *cinco* y cada átomo de O (Grupo 16) tiene *seis*, pero hay que quitar un electrón de valencia para obtener la carga 1+.

El número total de electrones de valencia es $5 + 6 + 6 - 1 = 16$

Etapa 2. Identifique el átomo o átomos centrales y los átomos terminales. El N tiene una electronegatividad (3,0) más pequeña que los átomos de O (3,5). El átomo de N es el átomo central y los átomos de O son átomos terminales.

Etapa 3. Escriba un esqueleto estructural aceptable uniendo los átomos mediante enlaces covalentes *simples*.

$$O-N-O$$

Etapa 4. Por cada enlace del esqueleto, reste *dos* electrones. Los dos enlaces del esqueleto estructural incorporan *cuatro* de los 16 electrones de valencia. Quedan *12* electrones electrones de valencia por asignar.

Etapa 5. Complete los octetos de los átomos terminales de O y, en la medida posible, los del átomo central de N. Los *12* electrones de valencia restantes sólo son suficientes para completar los octetos de los átomos O.

$$\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-N-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^+$$

Etapa 6. Desplace electrones de pares de solitarios de los átomos terminales de O formando enlaces covalentes múltiples con el átomo central de N. El átomo de N tiene sólo cuatro electrones en la capa de valencia y necesita cuatro más para completar un octeto. Por tanto, el átomo de N necesita dos pares más que adquiere al trasladar un par de electrones solitario de cada átomo de O a su enlace con el átomo de N, como se muestra a continuación.

$$\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-N-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^+ \longrightarrow \left[:\underset{\cdot\cdot}{O}=N=\underset{\cdot\cdot}{O}:\right]^+ \quad (11.11)$$

Ejemplo práctico A: Escriba estructuras de Lewis aceptables para los siguientes iones: **(a)** NO^+; **(b)** $N_2H_5^+$; **(c)** O^{2-}.

Ejemplo práctico B: Escriba estructuras de Lewis aceptables para los siguientes iones: **(a)** BF_4^-; **(b)** NH_3OH^+; **(c)** NCO^-.

Carga formal



En el Ejemplo 11.6 en vez de escribir para el ion nitronio la estructura de Lewis (11.11) podríamos haber escrito la siguiente estructura.

$$\left[:O\equiv N-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\right]^+ \quad (\textit{incorrecto}) \quad (11.12)$$

Esta estructura no es correcta a pesar de satisfacer los requisitos habituales (número correcto de electrones de valencia y un octeto para cada átomo), por no cumplir un requisito adicional. ¿Se ha dado cuenta de que con esta estrategia para escribir estructuras de Lewis una vez que se ha determinado el número total de electrones de valencia ya no se sabe de qué átomo proceden los electrones de la estructura? Sin embargo, después de tener una estructura de Lewis aceptable se puede volver atrás y establecer de dónde procede cada electrón evaluando la carga formal. Las **cargas formales** son cargas aparentes que aparecen sobre algunos átomos de una estructura de Lewis cuando los átomos no han contribuido con igual número de electrones al enlace covalente que los une.

La carga formal de un átomo en una estructura de Lewis es el número de electrones de valencia en el átomo libre (sin combinarse) menos el número de electrones asignado a ese átomo en la estructura de Lewis.

En una estructura de Lewis los electrones se asignan a los átomos del siguiente modo:

- Contamos todos los electrones de *pares solitarios* como pertenecientes por completo al átomo en que se encuentran.
- Dividimos todos los electrones de los *pares enlazantes por igual* entre los átomos enlazados.

Asignar electrones (e^-) por este procedimiento es equivalente a escribir que

$$e^- \text{ asignados a un átomo enlazado en una estructura de Lewis} = \text{número de } e^- \text{ en pares solitarios} + \frac{1}{2} e^- \text{ en pares enlazantes}$$

Como la carga formal es la diferencia entre el número de electrones de valencia en el átomo libre (sin combinarse) menos el número de electrones asignado a ese átomo en la estructura de Lewis, la carga formal (CF) puede expresarse como

$$\text{CF} = \text{n.° } e^- \text{ de valencia en átomo libre} - \text{n.° } e^- \text{ de par solitario} - \frac{1}{2}(\text{n.° } e^- \text{ de par enlazante}) \qquad (11.13)$$

Asignemos las cargas formales a los átomos de la estructura (11.12), comenzando por la izquierda.

$:\!O\equiv$ CF = *6* e^- de valencia en O − *2* e^- de par solitario − $\frac{1}{2}$ (*6* e^- de par enlazante) = 6 − 2 − 3 = +1

$\equiv N-$ CF = *5* e^- de valencia en N − *0* e^- de par solitario − $\frac{1}{2}$ (*8* e^- de par enlazante) = 5 − 0 − 4 = +1

$-\ddot{O}:$ CF = *6* e^- de valencia en O − *6* e^- de par solitario − $\frac{1}{2}$ (*2* e^- de par enlazante) = 6 − 6 − 1 = −1

Las cargas formales de una estructura de Lewis se indican mediante números inscritos en un círculo, como se muestra en la estructura

$$\left[\overset{(+1)}{:O}\equiv\overset{(+1)}{N}-\overset{(-1)}{\ddot{O}:}\right]^+ \qquad (11.14)$$

A continuación se dan las reglas generales que ayudan a determinar si una estructura de Lewis es aceptable en base a sus cargas formales.

- La suma de las cargas formales de los átomos en una estructura de Lewis debe ser igual a *cero* para una molécula neutra e igual a la carga para un ion poliatómico. [Para la estructura (11.14) esta suma es +1 + 1 − 1 = +1.]
- De ser necesarias cargas formales, éstas deben ser lo menores posible.
- Las cargas formales negativas suelen aparecer en los átomos más electronegativos y las cargas formales positivas en los átomos menos electronegativos.
- Las estructuras con cargas formales del mismo signo en átomos adyacentes son poco probables.

▶ En la Sección 11.6, veremos algunas excepciones a esta regla de mantener las cargas formales lo menores posible.

La estructura de Lewis (11.14) sigue la primera y la segunda de estas recomendaciones, pero no la tercera. A pesar de ser el átomo de O el más electronegativo de la estructura, uno de los átomos de O tiene una carga formal positiva. El fallo más grave es que tampoco sigue la cuarta recomendación. Tanto el átomo de O de la izquierda como el de N adyacente tienen cargas formales positivas. Sin embargo, la estructura de Lewis de NO_2^+ obtenida en el Ejemplo 11.6 tiene sólo una carga formal +1 sobre el átomo central de N y sigue las cuatro recomendaciones.

RECUERDE ▶ que las cargas formales no son cargas reales sino "balances" de cargas, obtenidos por "contabilidad electrónica", que nos ayudan a elegir una estructura de Lewis.

EJEMPLO 11-7

Escritura de estructuras de Lewis utilizando el concepto de carga formal. Escriba la estructura de Lewis más verosímil para el cloruro de nitrosilo, NOCl, uno de los agentes oxidantes presentes en el *agua regia*, mezcla de los ácidos nítrico y clorhídrico concentrados, que es capaz de disolver el oro.

Solución

Aunque la fórmula se escriba como NOCl, se puede desechar la estructura N—O—Cl, porque sitúa al átomo más electronegativo como átomo central (*véase* también el Ejemplo práctico A). Esto conduce a los siguientes esqueletos de la estructura.

O—Cl—N y O—N—Cl

Sea cuál sea el esqueleto estructural que elijamos, el número de electrones de valencia (puntos) que deben aparecer en la estructura de Lewis final es

$$5 \text{ de N} + 6 \text{ de O} + 7 \text{ de Cl} = 18$$

Cuando se desarrollan las cuatro etapas que se indican a continuación para los dos esqueletos posibles, se obtiene un total de cuatro estructuras de Lewis, dos para cada esqueleto. Esta duplicación ocurre porque en la etapa 4 hay dos posibilidades para completar el octeto de los átomos centrales. Las estructuras obtenidas finalmente se denominan (a_1), (a_2), (b_1) y (b_2).

Complete el octeto sobre el átomo central

(a)		(b)
O—Cl—N	1. Asigne cuatro electrones	O—N—Cl
:Ö—Cl—N̈:	2. Asigne doce electrones más	:Ö—N—C̈l:
:Ö—C̈l—N̈:	3. Asigne los dos restantes	:Ö—N̈—C̈l:

4. Complete el octeto sobre el atómo central

(a_1)	(a_2)	(b_1)	(b_2)
:Ö=C̈l—N̈:	:Ö—C̈l=N̈:	:Ö=N̈—C̈l:	:Ö—N̈=C̈l:

Establezca las cargas formales utilizando la Ecuación (11.13). En la estructura (a_1) para el átomo de N,

$$CF = 5 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -2$$

para el átomo de O,

$$CF = 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$$

para el átomo de Cl,

$$CF = 7 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +2.$$

Proceda de modo similar para las otras tres estructuras. El resumen de las cargas formales para las cuatro estructuras es:

	(a_1)	(a_2)	(b_1)	(b_2)
N:	−2	−1	0	0
O:	0	−1	0	−1
Cl:	+2	+2	0	+1

Seleccione la mejor estructura de Lewis teniendo en cuenta las reglas para las cargas formales. Primero observe que las cuatro estructuras cumplen el requisito de neutralidad, siendo cero la suma de las cargas formales de la molécula neutra. En la estructura (a_1) las cargas formales son grandes (+2 sobre el Cl y −2 sobre el N) y la carga formal negativa no está sobre el átomo más electronegativo. La estructura (a_2) tiene cargas formales sobre todos los átomos, una de ellas grande (+2 sobre el Cl). La estructura (b_1) es la ideal que estábamos buscando, no hay cargas formales. La estructura (b_2) también tiene cargas formales. La mejor estructura de Lewis para el cloruro de nitrosilo es

:Ö=N̈—C̈l:

▶ Basándose en la estructura (b_1), la mejor manera de escribir la fórmula del cloruro de nitrosilo es ONCl.

Ejemplo práctico A: Escriba una estructura de Lewis para el cloruro de nitrosilo basándose en el esqueleto N—O—Cl, y demuestre que esta estructura no es tan verosímil como la obtenida en el Ejemplo 11.7.

Ejemplo práctico B: Escriba dos estructuras de Lewis para la cianamida, NH_2CN, importante producto químico en las industrias de fertilizantes y plásticos. Utilice el concepto de carga formal para elegir la estructura más verosímil.

11.5 Resonancia

Los conceptos introducidos en la sección anterior nos permiten escribir muchas estructuras de Lewis, pero todavía hay algunas estructuras que plantean problemas. Veremos en qué consisten estos problemas en esta sección y en la siguiente.

Como se vió en el Capítulo 8, aunque el oxígeno se presenta normalmente en forma de moléculas diatómicas de O_2, también puede presentarse en moléculas triatómicas de *ozono*, O_3. El ozono se encuentra en la estratosfera y también aparece en la parte baja de la atmófera formando parte de la nube de contaminación atmosférica.

Cuando utilizamos para el ozono las reglas habituales de las estructuras de Lewis, nos encontramos con *dos* posibilidades.

$$:\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}=\ddot{O}:$$

Pero hay algo equivocado en las dos estructuras. Ambas indican que un enlace oxígeno-oxígeno es simple y el otro doble. Sin embargo, la evidencia experimental indica que los dos enlaces oxígeno-oxígeno son iguales; ambos tienen una longitud de enlace de 127,8 pm. Esta longitud de enlace es menor que la longitud de 147,5 pm del enlace simple O—O en la molécula de peróxido de hidrógeno $H-\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$, pero es mayor que la longitud de 120,74 pm del doble enlace en la molécula de oxígeno diatómico, $:\ddot{O}=\ddot{O}:$. Los enlaces en el ozono son enlaces intermedios entre un enlace doble y uno simple. El problema se resuelve si se dice que la *verdadera* estructura de Lewis del O_3 no es *ninguna* de las dos propuestas, sino una combinación o *híbrido* de ambas, algo que podemos representar como

▶ Las longitudes de enlace se estudian detalladamente en la Sección 11.8.

$$:\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}=\ddot{O}: \tag{11.15}$$

Cuando pueden escribirse dos o más estructuras de Lewis aceptables sin que pueda escribirse de ninguna manera la estructura "correcta", se dice que existe **resonancia**. La estructura verdadera es un *híbrido de resonancia* de las posibles estructuras contribuyentes. Las estructuras aceptables que contribuyen al híbrido de resonancia deben tener todas el mismo esqueleto, solamente pueden diferir en la distribución de los electrones dentro de la estructura. En la Expresión (11.15) las dos estructuras contribuyentes están unidas por una flecha de doble cabeza. La flecha *no* significa que la molécula tenga durante cierto tiempo una estructura y el resto del tiempo otra. La molécula tiene la *misma* estructura *todo* el tiempo. Promediando el enlace simple de una estructura y el enlace doble de la otra, se puede decir que los enlaces oxígeno-oxígeno del ozono son intermedios entre un enlace simple y un enlace doble, es decir, enlace 1,5.

▶ Las dos estructuras resonantes (11.15) son equivalentes, es decir, contribuyen por igual a la estructura del híbrido de resonancia. En muchos casos hay varias estructuras resonantes que no contribuyen por igual. A veces una sola estructura contribuye casi exclusivamente.

EJEMPLO 11.8

Representación de la estructura de Lewis de un híbrido de resonancia. Escriba una estructura de Lewis del ion acetato, CH_3COO^-.

Solución

El esqueleto estructural tiene tres átomos de H, que son átomos terminales unidos a un átomo de C, que es un átomo central. El segundo átomo de C también es un átomo central unido al primero. Los dos átomos de O son átomos terminales unidos al segundo átomo de C.

```
    H  O
    |  |
 H—C—C—O
    |
    H
```

El número de electrones de valencia (puntos) que deben aparecer en la estructura de Lewis es

$$\underset{\text{de H}}{(3 \times 1)} + \underset{\text{de C}}{(2 \times 4)} + \underset{\text{de O}}{(2 \times 6)} + \underset{\text{para obtener carga 1−}}{\underset{\uparrow}{1}} = 3 + 8 + 12 + 1 = 24$$

Doce de los electrones de valencia se utilizan en los enlaces del esqueleto estructural y los doce restantes se distribuyen como electrones de pares sobre los dos átomos de O.

$$\left[\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{H} & & :\ddot{\mathrm{O}}: & \\ & & | & & | & \\ \mathrm{H} & — & \mathrm{C} & — & \mathrm{C} & — \ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}: \\ & & | & & & \\ & & \mathrm{H} & & & \end{array}\right]^{-}$$

Al completar el octeto del átomo de C de la derecha, nos damos cuenta de que se pueden escribir dos estructuras de Lewis totalmente equivalentes dependiendo del átomo O que proporcione el par de electrones solitario para formar el doble enlace carbono-oxígeno. La estructura de Lewis verdadera es un híbrido de resonancia al que contribuyen las dos siguientes estructuras

$$\left[\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{H} & & :\mathrm{O}: & \\ & & | & & \| & \\ \mathrm{H} & — & \mathrm{C} & — & \mathrm{C} & — \ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}}: \\ & & | & & & \\ & & \mathrm{H} & & & \end{array}\right]^{-} \longleftrightarrow \left[\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{H} & & :\ddot{\mathrm{O}}: & \\ & & | & & | & \\ \mathrm{H} & — & \mathrm{C} & — & \mathrm{C} & = \ddot{\underset{..}{\mathrm{O}}} \\ & & | & & & \\ & & \mathrm{H} & & & \end{array}\right]^{-} \qquad (11.16)$$

Ejemplo práctico A: Escriba estructuras de Lewis que representen el híbrido de resonancia de la molecula SO_2.

Ejemplo práctico B: Escriba estructuras de Lewis que representen el híbrido de resonancia del ion nitrato.

11.6 Excepciones a la regla del octeto

La regla del octeto ha sido clave para escribir estructuras de Lewis y continuará siéndolo. Sin embargo, a veces debemos aceptar excepciones a esta regla, como veremos en esta sección.

Especies con número impar de electrones

La molécula de NO tiene 11 electrones de valencia, un número *impar*. Si el número de electrones de valencia en una estructura de Lewis es *impar*, debe haber electrones desapareados en alguna parte de la estructura. La teoría de Lewis se ocupa de los pares de electrones y no nos indica dónde situar el electrón desapareado, que podría estar, o bien sobre el átomo de N, o bien sobre el de O. Para obtener una estructura sin cargas formales, ponemos el electrón desapareado sobre el átomo de N.

$$\cdot\ddot{\mathrm{N}}{=}\ddot{\mathrm{O}}:$$

La presencia de electrones desapareados hace que las especies con un número impar de electrones sean paramagnéticas. El NO es paramagnético. Es de esperar que las moléculas con un número *par* de electrones tengan todos ellos apareados y sean diamagnéticas. Esto es lo que suele suceder; sin embargo, el O_2, con 12 electrones de valencia, es *paramagnético*. La teoría de Lewis no proporciona una buena estructura electrónica para el O_2, pero la teoría de orbitales moleculares que veremos en el siguiente capítulo es mucho más precisa.

▶ En la Figura 11.3 de la Sección 11.2 se muestra la evidencia experimental del paramagnetismo del O_2.

Hay pocas moléculas estables con un número impar de electrones. Más frecuentes son los fragmentos de moléculas muy reactivos que tienen uno o más electrones desapareados y se llaman **radicales libres** o simplemente *radicales*. Las fórmulas de los radicales libres se escriben habitualmente con un punto para resaltar la presencia de un electrón desapareado, como en el radical *metilo*, $\cdot CH_3$ y el radical *hidroxilo*, $\cdot$CH. Las estructuras de Lewis de estos dos radicales libres son

Estos dos radicales libres aparecen habitualmente como especies de transición en las llamas. Además, en la atmósfera se forman trazas de OH como resultado de reacciones fotoquímicas. Los radicales libres intervienen como reactivos en muchas reacciones atmosféricas importantes, como en la oxidación del CO a CO_2.

$$\cdot OH + CO \longrightarrow CO_2 + \cdot H$$

Octetos incompletos

Cuando intentamos escribir la estructura de Lewis del trifluoruro de boro, BF_3, obtenemos inicialmente una estructura en la que el átomo de B tiene solamente *seis* electrones en su capa de valencia, un *octeto incompleto*.

(11.17)

Hemos aprendido a completar los octetos de los átomos centrales desplazando electrones de pares solitarios de los átomos terminales para formar enlaces múltiples. A continuación se muestra una de las *tres* estructuras equivalentes con un doble enlace boro-flúor.

(11.18)

▶ Las aplicaciones principales del BF_3 en la industria no son la obtención de productos químicos que contengan boro o flúor. Más bien se utiliza por las propiedades derivadas de su estructura electrónica. En la mayoría de los casos, el BF_3 se recupera y se recicla.

Un dato que apoya la estructura (11.18) es que la longitud del enlace B—F en el BF_3 (130 pm) es menor de la esperada para un enlace simple. Un enlace más corto indica que hay más de dos electrones presentes; es decir, que el enlace tiene carácter de enlace múltiple. Por otra parte, la situación de las cargas formales en la estructura (11.18) no cumple una regla importante, la carga formal negativa debería estar sobre el átomo más electronegativo del enlace. En esta estructura la carga formal *positiva* está sobre el más electronegativo de todos los átomos, el F.

La alta electronegatividad del flúor (4,0) y la mucho más baja (2,0) del boro indican que el enlace flúor-boro tiene un carácter iónico apreciable (*véase* la Figura 11.7) y que son posibles estructuras iónicas como la siguiente.

(11.19)

En vista de sus propiedades moleculares y de su comportamiento químico, la mejor representación del BF_3 parece ser un híbrido de resonancia de las estructuras (11.17), (11.18) y (11.19), en el que la contribución más importante es la de la estructura (11.17) con un octeto incompleto. Cualquiera que sea la estructura del BF_3 que resaltemos, una característica importante del BF_3 es su gran tendencia a formar un enlace covalente coor-

dinado con una especie capaz de donar un par electrónico al átomo de B. Esto puede observarse en la formación del ion BF_4^-.

En el BF_4^- los enlaces son simples y la longitud de enlace es 145 pm.

El número de especies con octetos incompletos se limita a algunos compuestos del berilio, boro y aluminio. Quizás los mejores ejemplos son los hidruros de boro. El enlace en los hidruros de boro se verá en el Capítulo 23.

Capas de valencia expandidas

Hemos intentado de manera consistente escribir estructuras de Lewis en las que todos los átomos excepto el H tengan un octeto completo, es decir, en las que cada átomo tenga 8 electrones de valencia. Hay unas pocas estructuras de Lewis que rompen esta regla y tienen 10 o incluso 12 electrones de valencia alrededor del átomo central, creándose lo que se denomina un **capa de valencia expandida**. La descripción del enlace en estas estructuras es un área activa de interés para los químicos.

Las moléculas con capas de valencia expandidas suelen estar formadas por átomos no metálicos situados a partir del tercer período enlazados a átomos extremadamente electronegativos. Por ejemplo, el fósforo forma dos cloruros, PCl_3 y PCl_5. Se puede escribir una estructura de Lewis para el PCl_3 con la regla del octeto. El PCl_5 tiene cinco átomos de Cl unidos directamente al átomo central y la capa externa del átomo de P parece tener *diez* electrones. Se podría decir que la capa de valencia se ha expandido hasta 10 electrones. En la molécula de SF_6 la capa de valencia parece expanderse hasta 12.

Octeto

Capa de valencia expandida

Capa de valencia expandida

El problema que plantean las estructuras con capas de valencia expandidas es, naturalmente, ¿dónde van a parar los electrones "extra"? Esta expansión se ha racionalizado suponiendo que después de llenar completamente las subcapas *3s* y *3p* del átomo central (ocho electrones), los electrones extra ocupan la subcapa vacía *3d*. El razonamiento es que la diferencia de energía entre los niveles *3p* y *3d* no es muy grande y por ello, la expansión de la capa de valencia parece razonable.

Recientemente, sin embargo, algunos químicos han utilizado sofisticados programas de cálculo por ordenador para mostrar que la subcapa *3d* no interviene de forma importante en el enlace de moléculas como el PCl_5 y el SF_6. Una discusión sobre la evidencia que apoya esta afirmación queda fuera del alcance de este texto.* En cualquier caso, lo que nosotros necesitamos es darnos cuenta de que, al escribir estructuras de Lewis útiles para algunas especies, podemos, a veces, tener que utilizar una capa de valencia expandida para el átomo central. Las capas de valencia expandidas también se han utilizado en casos en que parecen proporcionar una estructura de Lewis mejor que la obtenida siguiendo estrictamente la regla del octeto, como sucede con las dos estructuras de Lewis para el ion sulfato que se muestran a continuación.

* L. Suidan y cols., *J. Chem. Educ.*: 72, 583 (1995).

$[SO_4]^{2-}$ — Octeto normal

$[SO_4]^{2-}$ — Capa de valencia expandida

La justificación para incluir la estructura de la capa de valencia expandida es que tiene menos cargas formales y también que experimentalmente se determinan longitudes de enlace azufre-oxígeno menores de las correspondientes a enlaces simples. A diferencia de la estructura de octeto, la estructura de la capa de valencia expandida indica este carácter de doble enlace parcial. Sin embargo, una propuesta nueva argumenta que la reducción de la longitud de enlace puede atribuirse al carácter parcialmente iónico de los enlaces azufre-oxígeno, carácter que queda resaltado en la estructura de octeto por medio de las cargas formales positivas y negativas.

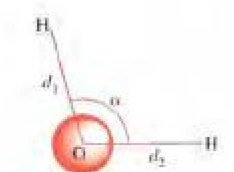
Aunque estas cuestiones sin resolver sobre el concepto de capa de valencia expandida puedan parecerle preocupantes, lo importante es recordar que la regla del octeto sin modificar, funciona perfectamente para la mayoría de nuestras aplicaciones de las estructuras de Lewis. Esta regla continuará siendo nuestra referencia básica en lo que queda del capítulo.

11.7 La forma de las moléculas

Cuando se escribe la estructura de Lewis para el agua parece que los átomos se disponen en línea recta.

H:Ö:H

Sin embargo, experimentalmente se determina que la forma de la molécula no es lineal. La molécula es *angular*, como se muestra en la Figura 11.9. ¿Tiene realmente importancia que la molécula de H_2O sea angular en vez de lineal? Naturalmente que sí. Como se verá en el Capítulo 13, la forma angular de las moléculas de agua ayuda a explicar que el agua sea un líquido y no un gas, a temperatura ambiente. En el Capítulo 14 se verá que también explica la capacidad del agua líquida para disolver tantas sustancias distintas.



▲ **FIGURA 11.9**
Forma geométrica de una molécula
Se representa la molécula triatómica H_2O. Para establecer la forma de esta molécula es necesario determinar las distancias entre los núcleos de los átomos enlazados y los ángulos entre los enlaces adyacentes. En el H_2O las longitudes de los enlaces son $d_1 = d_2 = 95{,}8$ pm y el ángulo de enlace es $\alpha = 104{,}45°$.

Lo que buscamos en esta sección es un modelo sencillo que nos permita establecer la forma aproximada de una molécula. Desafortunadamente, la teoría de Lewis no dice nada sobre las formas de las moléculas, pero es un excelente punto de arranque. El paso siguiente consiste en utilizar un concepto basado en la repulsión entre los pares de electrones de valencia. Discutiremos este concepto después de definir algunos términos.

Términos utilizados

Se entiende por forma molecular la figura geométrica obtenida al unir los núcleos de los átomos enlazados mediante líneas rectas. La Figura 11.9 representa la molécula *triatómica* (tres átomos) de agua mediante un modelo de barras y bolas. Las bolas representan los tres átomos de la molécula y las líneas rectas (barras) los enlaces entre los átomos. En realidad, los átomos de la molécula están en contacto entre sí, pero, para mayor claridad, se muestran solamente los centros de los átomos. Para tener una descripción completa de la forma de una molécula hace falta conocer dos magnitudes.

- las **longitudes de enlace**, distancias entre los núcleos de los átomos enlazados, y
- los **ángulos de enlace**, ángulos entre líneas adyacentes que representan los enlaces.

En esta sección se estudian los ángulos de enlace y en la Sección 11.8 las longitudes de enlace.

Una molécula diatómica tiene solamente un enlace y no hay ángulo de enlace. Como la forma geométrica definida por dos puntos es una línea recta, *todas las moléculas diatómica son lineales*. Una molécula triatómica tiene dos enlaces y un ángulo de enlace. Si el ángulo de enlace es 180°, los tres átomos se disponen en una línea recta y la molécula es *lineal*. Para cualquier otro valor del ángulo de enlace, la molécula triatómica se dice que es *angular* o en *forma de V*. Algunas moléculas poliatómicas con más de tres átomos tienen formas planas o incluso lineales. Más frecuentemente, sin embargo, los centros de los átomos de estas moléculas definen una figura geométrica tridimensional.

Teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (teoría RPECV)



La forma de una molécula se establece mediante experimentos o mediante un cálculo mecano-cuántico confirmado por experimentos. Los resultados de estos experimentos y cálculos están habitualmente de acuerdo con la **teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)**. La teoría RPECV se centra en los *pares* de electrones de la capa de *valencia* del átomo central de una estructura.

> Los pares de electrones se repelen entre sí, tanto si están en enlaces químicos (pares enlazantes) como si no están compartidos (pares solitarios). Los pares de electrones se disponen alrededor de un átomo con orientaciones que minimicen las repulsiones.

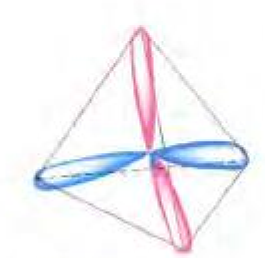
De estas orientaciones resultan las formas geométricas particulares de las moléculas.

Otro aspecto de la teoría RPECV es que no se centra exactamente en *pares* de electrones, sino en *grupos de electrones*. Un grupo de electrones puede ser un par, bien un par solitario o bien un par enlazante, pero también puede ser un único electrón desapareado sobre un átomo con un octeto incompleto, como en el NO. Un grupo puede ser también un enlace doble o triple entre dos átomos, de manera que el átomo de C de la molécula Ö=C=Ö tiene *dos* grupos de electrones en su capa de valencia. Se considera que cada uno de los dos dobles enlaces con sus dos pares electrónicos es *un* solo grupo de electrones.

Piense en la molécula de metano, CH_4, en la que el átomo central de C ha adquirido la configuración electrónica del Ne, estableciendo enlaces covalentes con cuatro átomos de H.

```
   H
   ··
H:C:H
   ··
   H
```

¿Qué orientación tomarán los cuatro grupos de electrones (pares enlazantes)? La analogía de los globos en la Figura 11.10 indica que las repulsiones entre grupos de electrones harán que estos se alejen entre sí lo más posible, hacia los vértices de un tetraedro que tenga el átomo de C en su centro. El método RPECV predice correctamente que el CH_4 es una molécula *tetraédrica*.



▲ **FIGURA 11.10**
Modelo de globos para la repulsión entre los pares electrónicos de la capa de valencia
Dos globos de forma alargada se separan en cuatro lóbulos si se los retuerce uniéndolos entre sí. Para minimizar las interferencias, los lóbulos se orientan según una disposición tetraédrica. (Un tetraedro regular tiene como caras cuatro triángulos equiláteros.) El comportamiento de los lóbulos es análogo al de los pares electrónicos de la capa de valencia.

En NH_3 y H_2O, el átomo central está también rodeado por cuatro grupos de electrones, pero estas moléculas *no tienen* forma tetraédrica.

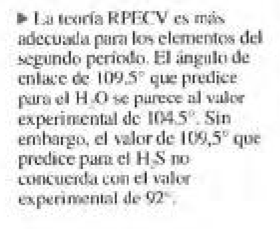
```
   H              H
   ··             ··
H:N:H     y     :O:H
   ··             ··
```

Lo que sucede es que la teoría RPECV predice la distribución de los grupos de electrones y en estas moléculas los grupos de electrones están dispuestos tetraédricamente alrededor del átomo central. Sin embargo, la forma de una molécula está determinada por la posición de los núcleos atómicos. Para evitar confusiones, llamaremos a la distribución geométrica de los grupos de electrones **geometría de grupos de electrones** y a la distribución geométrica de los nucleos atómicos, factor determinante de la forma molecular, **geometría molecular**.

En la molécula de NH_3 solamente *tres* de los grupos de electrones son pares enlazantes, el cuarto grupo es un *par solitario*. Si se une el núcleo de N a los núcleos de H mediante líneas rectas se obtiene una *pirámide* (denominada pirámide trigonal). Esta pirámide tiene el átomo de N en su vértice y los tres átomos de H en su base. Esto no es lo mismo que un tetraedro que tuviese el átomo de N en su centro. Se dice que la geometría de grupos de electrones es tetraédrica y la geometría molecular es piramidal-trigonal.

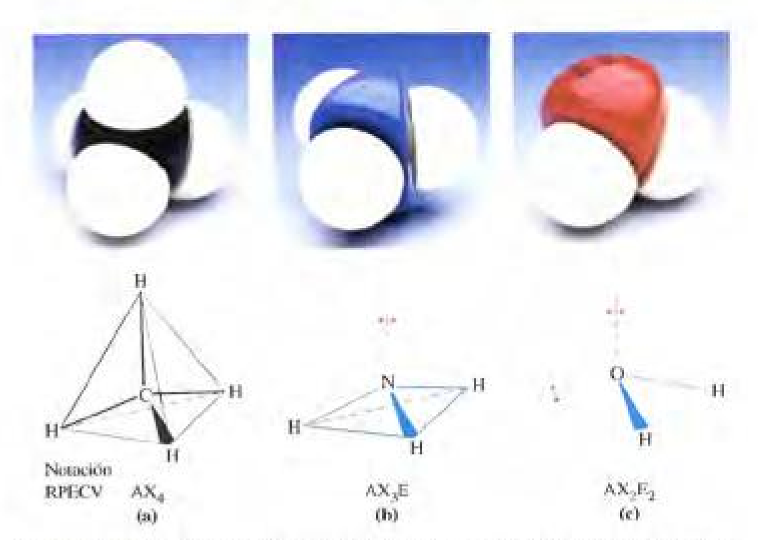
En la molécula de H_2O solamente dos de los cuatro grupos de electrones son pares *enlazantes* y los otros dos son pares *solitarios*. La forma de la molécula se obtiene al unir los dos núcleos de H al núcleo de O mediante líneas rectas. Para el H_2O la geometría de grupos de electrones es tetraédrica y la geometría molecular es en forma de V o angular. En la Figura 11.11 se muestran las formas geométricas de CH_4, NH_3 y H_2O, junto a modelos moleculares de los denominados de espacio-lleno o compactos.

En la notación RPECV utilizada en la Figura 11.11, A es el átomo central, X es un átomo terminal o un grupo de átomos unidos al átomo central y E es un par solitario de electrones. Así, el símbolo AX_2E_2 significa que el átomo central A está enlazado a *dos* átomos o grupos (X) y tiene también *dos* pares de electrones solitarios (E). El H_2O es un ejemplo de molécula del tipo AX_2E_2.


▶ La teoría RPECV es más adecuada para los elementos del segundo periodo. El ángulo de enlace de 109,5° que predice para el H_2O se parece al valor experimental de 104,5°. Sin embargo, el valor de 109,5° que predice para el H_2S no concuerda con el valor experimental de 92°.



Para una geometría de grupo de electrones tetraédrica cabe esperar ángulos de enlace de 109,5°, denominados ángulos de enlace *tetraédricos*. Si se miden los ángulos de enlace en la molécula de CH_4 se obtiene un valor de 109,5°. Los ángulos de enlace en el NH_3 y el H_2O son algo más pequeños: 107° para el ángulo del enlace H—N—H y 104,5° para el ángulo del enlace H—O—H. Estos valores inferiores a los ángulos de enlace tetraé-



▲ **FIGURA 11.11 Formas moleculares basadas en una geometría de grupo de electrones tetraédrica—CH_4, NH_3 y H_2O**
Las formas moleculares se establecen mediante líneas azules. Los pares de electrones solitarios se muestran mediante puntos rojos situados sobre líneas de trazos que parten del átomo central. **(a)** Todos los grupos de electrones situados en torno al átomo central son pares enlazantes. Las líneas azules que delimitan la molécula son distintas de las líneas negras que representan los enlaces carbono-hidrógeno. **(b)** El par de electrones solitario está dirigido hacia el vértice del tetraedro que "falta" en esta figura. Los enlaces nitrógeno-hidrógeno se corresponden con tres aristas de una pirámide trigonal. **(c)** La molécula de H_2O es una molécula angular, esquematizada por los dos enlaces oxígeno-hidrógeno.

dricos pueden explicarse suponiendo que la nube de carga de los pares de electrones solitarios se extiende forzando a los electrones de los pares enlazantes a acercarse, con la consiguiente reducción de los ángulos de enlace.

Posibles distribuciones de los grupos de electrones

En general, se encuentran situaciones en que los átomos centrales tienen dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos de electrones distribuidos a su alrededor.

Geometrías de grupos de electrones

- dos grupos de electrones: lineal
- tres grupos de electrones: trigonal-plana
- cuatro grupos de electrones: tetraédrica
- cinco grupos de electrones: bipiramidal-trigonal
- seis grupos de electrones: octaédrica

La Figura 11.12 muestra la analogía de los globos para estos casos. Los casos de cinco o seis grupos de electrones corresponden a moléculas con capas de valencia expandidas como el PCl_5 y el SF_6.

La geometría molecular y la geometría de grupos de electrones *solamente* coinciden cuando todos los grupos de electrones son pares enlazantes. Con la notación RPECV estas moléculas son del tipo AX_n (es decir, AX_2, AX_3, AX_4, ...). Las fotografías de modelos de bolas y barras de la Tabla 11.1 ilustran los casos AX_n . Si uno o más de uno de los grupos de electrones son pares solitarios, la geometría molecular es *distinta* de la geometría de grupos de electrones, aunque se obtenga a partir de ella. Para entender todos los casos de la Tabla 11.1 se necesitan dos conceptos más.



- *Cuánto más se fuerce a acercarse entre sí dos grupos de electrones, mayor será la repulsión entre ellos.* La repulsión entre dos grupos de electrones es mucho mayor para un ángulo de 90° que para 120° o 180°.
- *Los pares de electrones solitarios se extienden más que los pares de electrones enlazantes.* Debido a ello, la repulsión entre dos pares solitarios es mayor que, por ejemplo, entre dos pares enlazantes. El orden de mayor a menor de las fuerzas repulsivas es:

par solitario-par solitario > par solitario-par enlazante > par enlazante-par enlazante

Considere el SF_4 (con la notación RPECV, AX_4E). En el margen se muestran las *dos* posibilidades para el par solitario de electrones, pero sólo una es correcta. La estructura



▶ FIGURA 11.12 **Ilustración de algunas geometrías de grupo de electrones**
Las geometrías de grupo de electrones representadas son trigonal plana (naranja), tetraédrica (gris), bipiramidal trigonal (rosa) y octaédrica (amarilla). Los átomos de los extremos de los globos no son importantes en este modelo y no se muestran. La relación entre la geometría de grupo de electrones y la geometría molecular se resume en la Tabla 11.1.

TABLA 11.1 Geometría molecular en función de la geometría de los grupos de electrones

Número de grupos de electrones	Geometría de los grupos de electrones	Número de pares solitarios	Notación RPECV	Geometría molecular	Ángulos de enlace ideales	Ejemplo
2	lineal	0	AX_2	X—A—X (lineal)	180°	$BeCl_2$
3	trigonal-plana	0	AX_3	(trigonal-plana)	120°	BF_3
	trigonal-plana	1	AX_2E	(angular)	120°	SO_2[a]
4	tetraédrica	0	AX_4	(tetraédrica)	109,5°	CH_4
	tetraédrica	1	AX_3E	(piramidal-trigonal)	109,5°	NH_3
	tetraédrica	2	AX_2E_2	(angular)	109,5°	OH_2
5	bipiramidal-trigonal	0	AX_5	(bipiramidal-trigonal)	90°, 120°	PCl_5

($BeCl_2$)

(BF_3)

(CH_4)

(PCl_5)

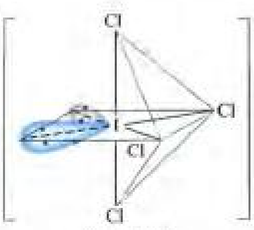
(continúa)

TABLA 11.1 (Continuación)

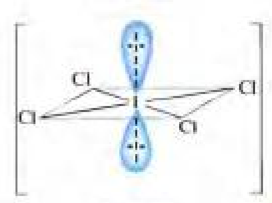
Número de grupos de electrones	Geometría de los grupos de electrones	Número de pares solitarios	Notación RPECV	Geometría molecular	Ángulos de enlace ideales	Ejemplo
	bipiramidal-trigonal	1	AX_4E[b]	(balancín)	90°, 120°	SF_4
	bipiramidal-trigonal	2	AX_3E_2	(forma de T)	90°	ClF_3
	bipiramidal-trigonal	3	AX_2E_3	(lineal)	180°	XeF_2
6	octaédrica	0	AX_6	(octaédrica)	90°	SF_6
	octaédrica	1	AX_5E	(piramidal-cuadrada)	90°	BrF_5
	octaédrica	2	AX_4E_2	(plano-cuadrada)	90°	XeF_4

(SF_6)

[a]Para una discusión de la estructura del SO_2, *véase* el apartado dedicado a estructuras con enlaces covalentes múltiples.
[b]Para una discusión sobre la posición de los electrones de par solitario en esta estructura, *véase* el apartado dedicado a posibles distribuciones de los grupos de electrones.



(Incorrecto)



(Correcto)

▲ **FIGURA 11.13**
Ilustración del Ejemplo 11.9
La estructura del ICl_4^- observada es la estructura plano-cuadrada.

correcta (estructura superior) tiene un par solitario en el plano central de una bipirámide. Debido a ello el ángulo para *dos* de las interacciones par solitario-par enlazante es 90°. En la estructura incorrecta (estructura inferior) el par solitario de electrones está en la parte inferior de la bipirámide y *tres* de las interacciones par solitario-par enlazante tienen un ángulo 90°. Esta disposición es menos favorable.

Aplicación de la teoría RPECV

Utilice la siguiente estrategia en cuatro etapas para predecir las formas de las moléculas.

1. Escriba una estructura de Lewis aceptable para la especie (molécula o ion poliatómico).
2. Determine el número de grupos de electrones que hay alrededor del átomo central y establezca si son grupos *enlazantes* o pares *solitarios*.
3. Establezca la geometría de grupos de electrones alrededor del átomo central: lineal, trigonal-plana, tetraédrica, bipiramidal-trigonal u octaédrica.
4. Determine la geometría molecular de las posiciones alrededor del átomo central ocupadas por otros núcleos atómicos a partir de los datos de la Tabla 11.1.

EJEMPLO 11.9

Predicción de una forma geométrica a partir de la teoría RPECV. Prediga la geometría molecular del anión poliatómico ICl_4^-.

Solución

Utilice las cuatro etapas que se acaban de explicar.

Etapa 1. Escriba la estructura de Lewis. El número de electrones de valencia es

De I	*De Cl*	*Para adquirir carga iónica −1*	
(1 × 7)	(4 × 7) +	1	= 36

Se necesitan 32 electrones para unir los 4 átomos de Cl al átomo central de I y proporcionar octetos para todos los átomos. Para tener en cuenta los 36 electrones de valencia hace falta situar cuatro electrones *adicionales* como pares solitarios alrededor del átomo de I; es decir, nos vemos forzados a expandir la capa de valencia del átomo I para acomodar todos los electrones necesarios en la estructura de Lewis.

$$\left[\begin{array}{ccc} :\ddot{Cl} & & \ddot{Cl}: \\ & :\ddot{I}: & \\ :\ddot{Cl} & & \ddot{Cl}: \end{array}\right]^-$$

Etapa 2. Hay seis grupos de electrones alrededor del átomo de I, cuatro pares *enlazantes* y dos pares *solitarios*.

Etapa 3. La geometría de grupos de electrones, es decir, la orientación de los seis grupos de electrones es *octaédrica*.

Etapa 4. El anión ICl_4^- es del tipo AX_4E_2 y según la Tabla 11.1 le corresponde a una geometría molecular plano-cuadrada.

La Figura 11.13 muestra dos posibilidades para distribuir los pares enlazantes y solitarios en el ICl_4^-. La estructura plano-cuadrada es correcta porque la interacción par solitario-par solitario tiene un ángulo de 180°. En la estructura incorrecta el ángulo es de 90° y ello causa una gran repulsión.

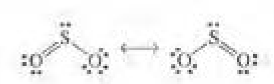
Ejemplo práctico A: Prediga la geometría molecular del tricloruro de nitrógeno.

Ejemplo práctico B: Prediga la geometría molecular del cloruro de fosforilo, $POCl_3$, importante producto químico utilizado en la fabricación de aditivos de gasolina, fluidos hidráulicos y retardadores de llama.

RECUERDE ► que es necesario expandir la capa de valencia cuando hay que situar más de ocho electrones alrededor del átomo central de una estructura de Lewis. Esto conduce a estructuras con cinco o seis grupos de electrones. En los demás casos, al aplicar la teoría RPECV, las estructuras de Lewis basadas en el octeto son plenamente satisfactorias.



Estructuras con enlaces covalentes múltiples



En un enlace covalente múltiple, todos los electrones del enlace están confinados en la región comprendida entre los átomos enlazados y su conjunto constituye un grupo de electrones. Comprobemos este concepto con la predicción de la estructura del dióxido de azufre. El S es el átomo central y el número total de electrones de valencia es $3 \times 6 = 18$. La estructura de Lewis es un híbrido de resonancia al que contribuyen las dos estructuras mostradas al margen.

No importa qué estructura se utilice. Tanto en un caso como en el otro se cuentan como un solo grupo los electrones del doble enlace covalente. Este enlace y el enlace simple azufre-oxígeno constituyen *dos* grupos de electrones. El tercer grupo de electrones alrededor del átomo central de S, es un par *solitario*. La geometría de grupos de electrones alrededor del átomo central de S, es la de *tres* grupos de electrones, es decir, *trigonal-plana*. De los tres grupos de electrones, dos son grupos enlazantes y el otro es un par solitario. Este es el caso AX_2E (*veáse* la Tabla 11.1). La molécula es *angular* con un ángulo de enlace de 120°. (El ángulo de enlace observado para SO_2 es 119°.)

EJEMPLO 11.10

Predicción de la forma de una molécula con un enlace covalente múltiple a partir de la teoría RPECV. Prediga la geometría molecular del formaldehído, H_2CO, compuesto utilizado para preparar polímeros como las resinas de melamina.



Solución

La estructura de Lewis mostrada al margen tiene un total de 12 electrones de valencia y un átomo central de C. Si todos los enlaces con el átomo de carbono fuesen simples, el átomo de C no tendría un octeto. Este problema se resuelve desplazando un par solitario de electrones del átomo de O al enlace carbono-oxígeno, que se transforma en un doble enlace.

Hay *tres* grupos de electrones alrededor del átomo de C, dos grupos en los enlaces simples carbono-hidrógeno y el tercero en el enlace doble carbono-oxígeno. La geometría de grupos de electrones para tres grupos de electrones es *trigonal-plana*. Como todos los grupos de electrones participan en enlaces, la notación RPECV para esta molécula es AX_3. La geometría molecular es también trigonal-plana.

Ejemplo práctico A: Prediga la forma de la molécula COS.

Ejemplo práctico B: El óxido nitroso, N_2O, es el gas denominado vulgarmente gas hilarante, utilizado como analgésico en odontología. Prediga la forma de la molécula de N_2O.

Moléculas con más de un átomo central

Aunque muchas de las estructuras que nos interesan tienen solamente un único átomo central, la teoría RPECV puede aplicarse a moléculas y aniones poliatómicos con más de un átomo central. En estos casos hay que establecer la distribución geométrica de átomos terminales alrededor de *cada* átomo central y después combinar los resultados en una única descripción de la forma molecular. Este esquema se utiliza en el Ejemplo 11.11.

EJEMPLO 11.11

Aplicación de la teoría RPECV a una molécula con más de un átomo central. El isocianato de metilo, CH_3NCO, se utiliza para preparar insecticidas como el carbaril (Sevin). En la molécula de CH_3NCO, los tres átomos de H y el átomo de O son átomos terminales y los dos átomos de C y el átomo de N son átomos centrales. Haga un esquema de esta molécula.

Solución

Para aplicar el método RPECV se comienza con una estructura de Lewis aceptable. El número de electrones de valencia en la estructura es

$$\underset{Del\ C}{(2 \times 4)} \quad \underset{Del\ N}{(1 \times 5)} \quad \underset{Del\ O}{(1 \times 6)} \quad \underset{Del\ H}{(3 \times 1)} = 22$$

Al escribir el esqueleto estructural y asignar los electrones de valencia, se obtiene en primer lugar una estructura con octetos incompletos. Desplazando los electrones que se indican a continuación se consigue que cada átomo tenga un octeto.

$$H_3C-\ddot{N}-\ddot{C}-\ddot{O}: \longrightarrow H_3C-\ddot{N}=C=\ddot{O}:$$

El átomo de C de la izquierda tiene cuatro grupos de electrones a su alrededor, todos ellos pares enlazantes. La forma de este extremo de la molécula es *tetraédrica*. El átomo de C de la derecha interviene en dos enlaces dobles y se considera que tiene *dos* grupos de electrones a su alrededor. Esta distribución es *lineal*. El átomo de N tiene una distribución de *tres* grupos de electrones con una geometría *trigonal-plana*. El ángulo del enlace C—N—C debería ser aproximadamente 120°.

180° 120° 109°

Ejemplo práctico A: Haga un esquema de la molécula de metanol, CH_3OH. Indique los ángulos de enlace de esta molécula.

Ejemplo práctico B: La glicina es un aminoácido de fórmula H_2NCH_2COOH. Haga un esquema de la molécula de glicina e indique los ángulos de enlace.

Actividad sobre la polaridad de las moléculas

Formas de las moléculas y momentos dipolares

Recordemos algunas cosas que hemos aprendido sobre los enlaces covalentes polares de la Sección 11.3. En la molécula de HCl, el átomo de Cl es más electronegativo que el átomo de H. Los electrones están desplazados hacia el átomo de Cl. La molécula de HCl es una **molécula polar**. En la representación que se muestra a continuación se utiliza una flecha con su comienzo cruzado (⟼) señalando al átomo que atrae los electrones con más fuerza.

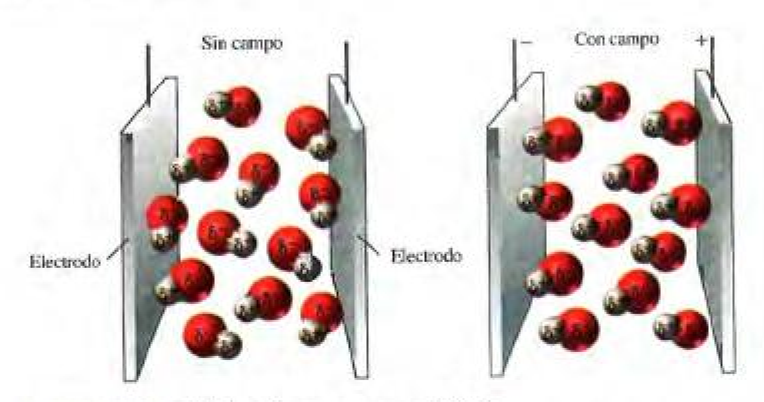
H ⟼ Cl

La magnitud del desplazamiento de la carga en un enlace covalente polar viene dada por el **momento dipolar, μ.** El momento dipolar es el producto de una carga parcial (δ) y una distancia (d).

$$\mu = \delta d \qquad (11.20)$$

Si el producto, δd, tiene un valor de $3{,}34\ 10^{-30}$ culombios · metro (C · m), el momento dipolar, μ, tiene un valor llamado 1 *debye*, *D*. Un método experimental de determinación de momentos dipolares se basa en el comportamiento de las moléculas polares en un campo eléctrico, como se ilustra en la Figura 11.14.

Como se vió en la Sección 11.3, la polaridad del enlace H—Cl implica un desplazamiento de la densidad de carga hacia el átomo de Cl y una separación de los centros de



▲ **FIGURA 11.14 Moléculas polares en un campo eléctrico**
El dispositivo mostrado es un condensador eléctrico. Está formado por un par de electrodos separados por un medio que no conduce la electricidad pero que está formado por moléculas polares. **(a)** En ausencia de campo las moléculas se orientan al azar. **(b)** Bajo la acción del campo, las moléculas polares se orientan respecto al campo existente entre las placas cargadas, de modo que sus extremos negativos se dirigen hacia la placa positiva y viceversa.

carga positiva y negativa. Suponga que en su lugar pensamos en una transferencia equivalente de una *fracción* de la carga del electrón del átomo de H al átomo de Cl a través de toda la distancia internuclear. Determinemos la magnitud de esta carga parcial, δ. Para hacer esto se necesita el valor observado del momento dipolar, 1,03 D; la longitud del enlace H—Cl, 127,4 pm y la Ecuación (11.20) escrita en la forma

$$\delta = \frac{\mu}{d} = \frac{1{,}03\ \text{D} \times 3{,}34 \times 10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m/D}}{127{,}4 \times 10^{-12}\ \text{m}} = 2{,}70 \times 10^{-20}\ \text{C}$$

Esta carga es aproximadamente el 17 por ciento de la carga de un electrón ($1{,}602 \times 10^{-19}$ C) e indica que el HCl es aproximadamente 17 por ciento iónico. Esta estimación del carácter iónico porcentual del enlace H—Cl está de acuerdo con el valor del 20 por ciento, obtenido a partir de diferencias de electronegatividades (recuerde el Ejemplo 11.4).

CO_2 La molécula de dióxido de carbono *es no polar*. Para entender esta observación, hace falta distinguir entre el desplazamiento de la densidad de carga electrónica en un determinado enlace y en la molécula como un todo. La diferencia de electronegatividad entre el C y el O ocasiona un desplazamiento de la densidad de carga electrónica hacia el átomo de O en los enlaces carbono-oxígeno y da lugar a un momento de *enlace*. Sin embargo, como los dos momentos de enlace son iguales en magnitud y dirección y de sentido opuesto, se cancelan entre sí y dan una *resultante* nula del momento dipolar para la molécula.

$$\overleftarrow{\text{O}—}\overrightarrow{\text{C}—}\text{O} \qquad \mu = 0$$

La no polaridad del CO_2 es la evidencia experimental de la linealidad de la molécula de CO_2. Naturalmente, se puede predecir que el CO_2 es una molécula lineal mediante la teoría RPECV, basándose en la estructura de Lewis

$$:\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$$

H_2O La molécula de agua es *polar*. Tiene momentos de enlace debido a la diferente electronegatividad del H y el O. Los momentos de enlace se combinan para dar un momen-

to dipolar resultante de 1,84 D. La molécula no puede ser lineal porque esto traería consigo una cancelación de los momentos de enlace al igual que para el CO_2. Mediante la teoría RPECV se predice que la molécula de H_2O es angular y la observación de que es una molécula polar simplemente confirma esta predicción.

RECUERDE ▶ que para distinguir entre las geometrías moleculares tetraédrica y plano-cuadrada no basta la carencia de momento dipolar, sino que son necesarios otros datos experimentales como los de difracción de Rayos X.

CCl_4 La molécula de tetracloruro de carbono *es no polar*. Basándose en la diferencia de electronegatividades entre el Cl y el C, se predice un momento de enlace para el enlace C—Cl. El valor *nulo* del momento dipolar resultante significa que los momentos de enlace deben estar orientados de tal manera que se cancelan. La geometría molecular tetraédrica del CCl_4 proporciona una distribución simétrica de los momentos de enlace que conduce a esta cancelación, como se muestra en la Figura 11.15a. ¿Se da cuenta que si se reemplazase uno de los átomos de Cl por un átomo con una electronegatividad distinta como el de H la molécula resultante sería polar? La molécula de $CHCl_3$ tiene una resultante no nula del momento dipolar (*véase* la Figura 11.15b).

EJEMPLO 11.12

Relación entre las formas geométricas y las resultantes de los momentos dipolares de las moléculas. ¿Cuál de las siguientes moléculas será polar? Cl_2, ICl, BF_3, NO, SO_2.

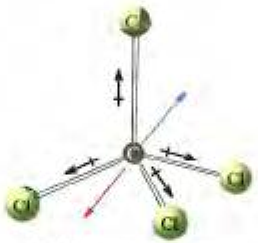
Solución

Polar: ICl, NO, SO_2. El ICl y el NO son moléculas diatómicas con una diferencia de electronegatividades entre los átomos enlazados. El SO_2 es una molécula angular con una diferencia de electronegatividad entre los átomos de S y O.

No polar: Cl_2 y BF_3. El Cl_2 es una molécula diatómica con átomos idénticos, por consiguiente no hay diferencia de electronegatividad. Para el BF_3, *véase* la Tabla 11.1. El BF_3 es una molécula simétrica plana (ángulos de enlace de 120°). Los momentos de los enlaces B—F se cancelan entre sí.

Ejemplo práctico A: Solamente una de las siguientes moléculas es polar. Diga de cuál se trata y por qué es polar. SF_6, H_2O_2, C_2H_4.

Ejemplo práctico B: Solamente una de las siguientes moléculas *es no polar*. Diga de cuál se trata y por qué es no polar. Cl_3CCH_3, PCl_5, CH_2Cl_2, NH_3.



(a) CCl_4: una molecula no polar



(b) $CHCl_3$: una molecula polar

▲ **FIGURA 11.15**
Formas moleculares y momentos dipolares
(a) La resultante de dos de los momentos de enlace C—Cl es la flecha roja y la resultante de los otros dos es la flecha azul. Estas dos flechas tienen sentidos opuestos y se cancelan; la molécula de CCl_4 es no polar.
(b) Los momentos de enlace individuales se combinan dando un momento dipolar resultante (flecha roja) de 1,04 D.

Importancia de los pares de electrones solitarios

Hemos visto que la existencia de momentos de enlace depende de las diferencias de electronegatividades y que estos momentos se cancelan (moléculas no polares) o se combinan para dar un momento dipolar resultante (molécula polar) dependiendo de la forma de la molécula. Así la molécula de ozono, O_3, no tiene momento de enlace porque todos sus átomos son iguales. Sin embargo, el O_3 *tiene* un momento dipolar resultante: $\mu = 0{,}534$ D, por lo que en este caso debe intervenir otro factor.

Al escribir la estructura de Lewis del O_3 en la Sección 11.5 se vió que hay dos estructuras equivalentes que contribuyen al híbrido de resonancia. Como el átomo central de estas estructuras está rodeado por tres grupos de electrones, la geometría de grupos de electrones es trigonal-plana y la molécula es angular.

Los momentos de enlace nulos en el O_3 significan que coinciden los centros de carga positiva y negativa de los enlaces oxígeno-oxígeno, pero el par de electrones solitario del átomo central de O constituye otro centro de carga negativa aparte de los enlaces oxígeno-oxígeno. El momento dipolar de la molécula de O_3 se dirige hacia este centro de carga.

11.8 Orden de enlace y longitud de enlace

El término **orden de enlace** describe si un enlace covalente es *simple* (orden de enlace = 1), *doble* (orden de enlace = 2) o *triple* (orden de enlace = 3). Piense que los electrones son una especie de "pegamento" que une a los átomos por enlaces covalentes. Cuanto mayor sea el orden de enlace, es decir, cuantos más electrones haya (más pegamento), más apretados están los átomos, el uno contra el otro .

La **longitud de enlace** es la distancia entre los centros de los dos átomos unidos por un enlace covalente. Como cabe esperar, un enlace doble es más corto que uno simple y el triple es aún más corto. Esta relación puede verse claramente en la Tabla 11.2 comparando las tres diferentes longitudes de enlace para el enlace nitrógeno-nitrógeno. Por ejemplo, la longitud medida del enlace nitrógeno-nitrógeno en el N_2 (un enlace triple) es 109,8 pm, mientras que la longitud del enlace nitrógeno-nitrógeno en la hidracina, $H_2N{-}NH_2$, (un enlace simple) es 147 pm.

Quizás pueda entender mejor ahora el significado del radio covalente, introducido en la Sección 10.3. El radio covalente simple es la mitad de la distancia entre los centros de átomos idénticos unidos por un enlace covalente *sencillo*. Así, el radio covalente simple del cloro en la Figura 10.8 (99 pm) es la mitad de la longitud de enlace que aparece en la Tabla 11.2; es decir, $\frac{1}{2} \times 199$ pm. Además, como primera aproximación,

> la longitud del enlace covalente entre dos átomos puede obtenerse sumando los radios covalentes de los dos átomos.

Algunas de estas ideas sobre la longitud de enlace se aplican en el Ejemplo 11.3.

TABLA 11.2 Longitudes de enlace medias[a]

Enlace	Longitud de enlace, pm	Enlace	Longitud de enlace, pm	Enlace	Longitud de enlace, pm
H—H	74,14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109,8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91,7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127,4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141,4	C=O	120	F—F	143
H—I	160,9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

[a] La mayor parte de los valores (C—H, N—H, C—H, ...) son promedios de las longitudes que tienen un determinado enlace para varias especies y pueden variar unos pocos picómetros. Cuando existe una molécula diatómica, el valor que se da es la longitud real del enlace en esa molécula (H_2, N_2, HF,...), valor que se conoce con más precisión.

EJEMPLO 11.13

Estimación de las longitudes de enlace. Estime lo más correctamente posible las siguientes longitudes de enlace: **(a)** enlaces nitrógeno-hidrógeno en el NH_3; **(b)** enlace bromo-cloro en el BrCl.

Solución

(a) La estructura de Lewis del amoníaco dada en la Sección 11.2 indica que los enlaces nitrógeno-hidrógeno son enlaces simples. El valor que se da en la Tabla 11.2 para el enlace N — H es 100 pm, así que éste es el valor que estimaríamos. (El valor observado para el enlace N — H en el NH_3 es 101,7 pm.)

(b) No encontramos una longitud de enlace bromo-cloro en la Tabla 11.2. Necesitamos calcular una longitud de enlace aproximada utilizando la relación entre la longitud de enlace y el radio covalente. El BrCl tiene un enlace Br — Cl *simple* [imagine simplemente que sustituye un átomo Cl por un átomo Br en la estructura (11.4)]. La longitud del enlace Br — Cl es la mitad de las longitudes de enlace Cl — Cl, *más* la mitad de la longitud de enlace Br — Br: $\left(\frac{1}{2} \times 199 \text{ pm}\right) + \left(\frac{1}{2} \times 228 \text{ pm}\right) = 214 \text{ pm}$.

(La longitud de enlace observada es 213,8 pm.)

Ejemplo práctico A: Estime las longitudes de enlace de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-bromo en el CH_3Br.

Ejemplo práctico B: En una molécula de CO_2 cada átomo de O está unido al átomo de C con una longitud de enlace de 116,3 pm. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el CO_2, que sea consistente con la evidencia experimental.

11.9 Energías de enlace

Para establecer si una estructura de Lewis es adecuada, además de las longitudes de enlace se pueden utilizar las energías de enlace. La energía, la longitud y el orden de enlace están relacionados entre sí, de manera que a mayor orden de enlace, menor es la longitud del enlace entre dos átomos y mayor es la energía del enlace.

Al unirse los átomos aislados formándose un enlace covalente se *libera* energía y para separar los átomos unidos por enlaces covalentes se debe *absorber* energía. La **energía de disociación del enlace, *D***, es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces covalentes en una especie *gaseosa*. Las unidades SI son kilojulios por mol de enlaces (kJ/mol).

Se puede pensar en la energía de disociación del enlace del mismo modo utilizado en el Capítulo 7 para una variación de entalpía o un calor de reacción. Por ejemplo,

$$\textit{Ruptura del enlace:} \quad H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g) \quad \Delta H = D(H{-}H) = +435{,}93 \text{ kJ/mol}$$

$$\textit{Formación del enlace:} \quad 2\,H(g) \longrightarrow H_2(g) \quad \Delta H = -D(H{-}H) = -435{,}93 \text{ kJ/mol}$$

435,93 kJ/mol

H—H

498,7 kJ/mol

H—O—H

428,0 kJ/mol

O—H

▲ **FIGURA 11.16**
Comparación de algunas energías de enlace
Hace falta la misma cantidad de energía, 435,93 kJ/mol, para romper todos los enlaces H—H. En el H_2O hace falta más energía para romper el primer enlace (498,7 kJ/mol), que para romper el segundo (428,0 kJ/mol). El enlace roto en segundo lugar es el del radical OH. La energía del enlace O—H en el H_2O es la media de los dos valores: 463,4 kJ/mol.

No es difícil imaginarse el significado de la energía de enlace para una molécula *diatómica*, porque solamente hay un enlace en la molécula. Tampoco es difícil darse cuenta de que la energía de disociación del enlace para una molécula diatómica puede expresarse con bastante precisión, como en el caso del $H_2(g)$. La situación es diferente para una molécula poliatómica (Figura 11.16). La energía necesaria para disociar un mol de átomos rompiendo un enlace O — H en cada molécula de H_2O

$$H{-}OH(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H = D(H{-}OH) = +498{,}7 \text{ kJ/mol}$$

es distinta de la energía necesaria para disociar un mol de átomos H rompiendo los enlaces en el OH(g).

$$O{-}H(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H = D(O{-}H) = +428{,}0 \text{ kJ/mol}$$

Los dos enlaces O—H del H_2O son idénticos; por consiguiente, deben tener energías idénticas. Esta energía, que podemos llamar energía del enlace O—H en el H_2O, es el *pro-*

TABLA 11.3 Energías de enlace medias[a]

Enlace	Energía de enlace, kJ/mol	Enlace	Energía de enlace, kJ/mol	Enlace	Energía de enlace, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736[b]	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

[a] Aunque todos los datos se dan aproximadamente con la misma precisión (tres cifras significativas), algunos valores se conocen con más precisión. Concretamente, los valores de las moléculas diatómicas: H_2, HF, HCl, HBr, HI, N_2 (N≡N), O_2 (O=O), F_2, Cl_2, Br_2 e I_2 no son realmente energías de enlace medias sino energías de disociación del enlace.

[b] El valor para los enlaces C=O en el CO_2 es 799 kJ/mol.

RECUERDE ▶
que las energías de enlace se tabulan para moléculas aisladas en estado gaseoso y no son aplicables para moléculas en contacto próximo como las de líquidos y sólidos.

medio de los dos valores que se acaban de dar: 463,4 kJ/mol. La energía del enlace O—H en otras moléculas que tienen el grupo OH será algo distinta de la de H—O—H. Por ejemplo, en el metanol, CH_3OH, la energía de disociación del enlace O—H, que podemos representar como $D(H{-}OCH_3)$ es 436,8 kJ/mol. Las energías de enlace (*véase* la Tabla 11.3) se suelen calcular como *valores medios*. Una **energía de enlace media** es el valor medio de las energías de disociación del enlace de varias especies distintas que tienen determinado enlace. Es de comprender que las energías de enlace medias no pueden establecerse con tanta precisión como las energías de disociación del enlace específicas.

Como puede verse en la Tabla 11.3, los enlaces dobles tienen energías de enlace más altas que los enlaces simples entre los mismos átomos, pero las energías de enlace *no* llegan a duplicar sus valores. Los enlaces triples son todavía más fuertes, pero los valores de sus energías de enlace *no* llegan a triplicar los de los enlaces simples entre los mismos átomos. Esta observación acerca del orden y la energía de enlace nos parecerá muy razonable cuando se describan los enlaces múltiples de manera más completa en el próximo capítulo.

Las energías de enlace tienen también aplicaciones interesantes en termoquímica. Para una reacción entre *gases*, piense en el proceso

$$\text{reactivos gaseosos} \longrightarrow \text{átomos gaseosos} \longrightarrow \text{productos gaseosos}$$

En este proceso hipotético, primero se rompen todos los enlaces de las moléculas de reactivo y se forman átomos gaseosos. La variación de energía de esta etapa es ΔH(ruptura del enlace) = ΣEE(reactivos), donde el símbolo EE significa energía de enlace. A continuación, se permite que los átomos gaseosos se recombinen dando las moléculas de producto. En esta etapa se forman los enlaces y la variación de entalpía es ΔH(formación del enlace) = $-\Sigma$EE(productos). La variación de entalpía de la reacción es entonces

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= \Delta H(\text{ruptura enlace}) + \Delta H\,(\text{formación enlace}) \\ &\approx \Sigma\text{EE (reactivos)} - \Sigma\text{EE (productos)}\end{aligned} \tag{11.21}$$

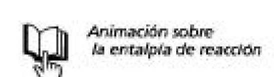
El símbolo aproximadamente igual (≈) en la expresión (11.21) significa que es probable que algunas de las energías de enlace utilizadas sean energías de enlace *medias* en vez de energías de enlace verdaderas. Además se cancelan muchos términos porque apa-

recen los mismos tipos de enlaces en los reactivos y en los productos. Podemos basar el cálculo de ΔH_r justamente en el número y tipos de enlaces *netos* que se rompen y se forman, como se ilustra en el Ejemplo 11.14.

EJEMPLO 11.14

Cálculo de la entalpía de una reacción a partir de las energías de enlace. La reacción entre el metano (CH_4) y el cloro produce una mezcla de productos llamados clorometanos. Uno de ellos es el monoclorometano, CH_3Cl, que se utiliza en la preparación de siliconas. Calcule ΔH para la reacción

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$$



Solución

Para ver los enlaces que se rompen y se forman es conveniente escribir las fórmulas estructurales (o estructuras de Lewis) como las de la Figura 11.17. Al aplicar literalmente la expresión (11.21) se romperían *cuatro* enlaces C—H y *un* enlace Cl—Cl y se formarían *tres* enlaces C—H, *un* enlace C—Cl y *un* enlace H—Cl. Sin embargo, la variación *neta* es la ruptura de *un* enlace C—H y *un* enlace Cl—Cl, seguida por la formación de *un* enlace C—Cl y *un* enlace H—Cl.

ΔH para la ruptura neta de enlaces:	1 mol de enlaces C—H	+414 kJ
	1 mol de enlaces Cl—Cl	+243 kJ
	suma:	+657 kJ
ΔH para la formación neta de enlaces:	1 mol de enlaces C—Cl	−339 kJ
	1 mol de enlaces H—Cl	−431 kJ
	suma:	−770 kJ
Entalpía de la reacción:		$\Delta H_r = 657 - 770 = -113$ kJ

Ejemplo práctico A: Estime la variación de entalpía de la siguiente reacción utilizando las energías de enlace.

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$

Ejemplo práctico B: Estime la entalpía de formación de $NH_3(g)$ utilizando las energías de enlace.

(*Sugerencia:* ¿cuál es la reacción que tiene la variación de entalpía requerida?

No es más ventajoso utilizar energías de enlace en vez de datos de entalpías de formación. Las entalpías de formación se conocen generalmente con bastante precisión, mientras que las energías de enlace son solamente valores medios. Pero cuando no se dispone de datos de entalpías de formación, las energías de enlace pueden ser especialmente útiles.

414 kJ/mol 243 kJ/mol −339 kJ/mol −431 kJ/mol

H—C(H)(H)—H + Cl—Cl ⟶ H—C(H)(H)—Cl + H—Cl

▲ **FIGURA 11.17 Ilustración del Ejemplo 11.14. Ruptura y formación de enlaces netos en una reacción química**

Los enlaces rotos son los señalados en rojo y los enlaces formados son los señalados en azul. Los otros enlaces que no se modifican están en negro. El cambio neto es la ruptura de *un* enlace C—H y *un* enlace Cl—Cl y la formación de *un* enlace C—Cl y *un* enlace H—Cl.

Otra manera de utilizar las energías de enlace es para predecir si una reacción será *endotérmica* o *exotérmica*. En general si

$$\underset{\text{(reactivos)}}{\text{enlaces débiles}} \longrightarrow \underset{\text{(productos)}}{\text{enlaces fuertes}} \qquad \Delta H < 0 \quad \textit{(exotérmica)}$$

y

$$\underset{\text{(reactivos)}}{\text{enlaces fuertes}} \longrightarrow \underset{\text{(productos)}}{\text{enlaces débiles}} \qquad \Delta H > 0 \quad \textit{(endotérmica)}$$

El Ejemplo 11.15 aplica esta idea para una reacción en la que intervienen especies inestables muy reactivas cuyas entalpías de formación no están tabuladas normalmente.

EJEMPLO 11.15

Predicción del carácter exotérmico o endotérmico de una reacción a partir de las energías de enlace. Una de las etapas en la formación del monoclorometano (Ejemplo 11.14) es la reacción entre un *átomo* gaseoso de cloro (un radical cloro) y una molécula de metano. Los productos son un radical metilo inestable, $\cdot CH_3$, y HCl(g). ¿Es esta reacción exotérmica o endotérmica?

$$CH_4(g) + \cdot Cl(g) \longrightarrow \cdot CH_3(g) + HCl(g)$$

Solución

Por cada molécula de CH_4 que reacciona se rompe *un* enlace C—H, necesitándose 414 kJ por mol de enlaces; y se forma *un* enlace H—Cl, liberándose 431 kJ por mol de enlaces. Como la energía liberada al formarse los nuevos enlaces es mayor que la la energía absorbida al romperse los enlaces iniciales, se predice que la reacción será exotérmica.

Ejemplo práctico A: Una reacción que tiene lugar de forma natural como parte de la secuencia de reacciones implicadas en la destrucción del ozono (*véase* la Sección 8.3) es

$$NO_2(g) + O(g) \longrightarrow NO(g) + O_2(g)$$

¿Es esta reacción exotérmica o endotérmica?

Ejemplo práctico B: Prediga si la siguiente reacción será exotérmica o endotérmica:
$H_2O(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \frac{1}{2} O_2(g) + 2\ HCl(g)$.

Resumen

En un símbolo de Lewis se representan los electrones de valencia de un átomo mediante puntos situados alrededor del símbolo químico. Una estructura de Lewis es una combinación de símbolos de Lewis utilizados para representar enlaces químicos. Normalmente, todos los electrones de una estructura de Lewis están apareados y cada átomo de la estructura adquiere ocho electrones en su capa de valencia (regla del octeto).

La mayoría de los enlaces tienen carácter parcialmente iónico y parcialmente covalente. Si los centros de la carga positiva y negativa de un enlace se separan debido a que uno de los miembros del enlace atrae a los electrones más fuertemente que el otro, se dice que el enlace es polar. La polaridad de un enlace puede predecirse mediante el concepto de electronegatividad. A mayor diferencia de electronegatividades entre dos átomos, mayor polaridad del enlace y mayor carácter iónico del enlace.

Para escribir la estructura de Lewis de una molécula covalente se necesita conocer el esqueleto estructural, es decir, cuál es el átomo central y qué átomos están unidos a él. Normalmente el átomo con la electronegatividad más baja es el átomo central. El concepto de carga formal es a veces útil para seleccionar el esqueleto estructural y para establecer la verosimilitud de una estructura de Lewis.

Frecuentemente es posible escribir más de una estructura de Lewis aceptable para una especie. En estos casos la verdadera estructura es un híbrido de resonancia al que contribuyen dos o más estructuras. A veces una molécula puede tener electrones desapareados (como el NO) y, en algunos compuestos de no metales del

tercer período en adelante, para poder escribir una estructura de Lewis la capa de valencia del átomo central debe expandirse hasta incluir 10 o 12 electrones.

La teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (teoría RPECV) es un método eficaz para predecir las formas de las moléculas. La forma de una molécula (o ion poliatómico) depende de la distribución geométrica de los grupos de electrones de la capa de valencias y de si estos grupos son electrones enlazantes o pares solitarios. Una aplicación importante de la información sobre las formas de las moléculas consiste en establecer si la combinación de los momentos de enlace de una molécula da como resultado un momento dipolar. Las moléculas que tienen momento dipolar se llaman moléculas polares y las que no lo tienen se llaman moléculas no polares.

Las propiedades moleculares como la longitud de enlace y la energía de enlace se utilizan para establecer si una determinada estructura de Lewis es aceptable. Por ejemplo, pueden utilizarse para establecer si un enlace covalente tiene carácter de enlace múltiple. Además, las energías de enlace pueden utilizarse para estimar las variaciones de entalpía de las reacciones entre gases.

Ejemplo de recapitulación

El fluoruro de nitrilo es un reactivo gaseoso utilizado como propulsor de cohetes. Su composición es 21,55 por ciento de N, 49,23 por ciento de O y 29,23 por ciento de F, en masa. La densidad del gas a 20 °C y 1 atm es 2,7 g/L. Describa la molécula de fluoruro de nitrilo tan completamente como le sea posible; es decir, determine su fórmula, estructura de Lewis, forma molecular y polaridad.

1. *Determine la fórmula empírica.* Comienze con la composición centesimal del compuesto y proceda como en el Ejemplo 3.5. En 100,0 g de compuesto,

$$\text{mol N} = 21{,}55 \text{ g N} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14{,}007 \text{ g N}} = 1{,}539 \text{ mol N}$$

$$\text{mol O} = 49{,}23 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{15{,}999 \text{ g O}} = 3{,}077 \text{ mol O}$$

$$\text{mol F} = 29{,}23 \text{ g F} \times \frac{1 \text{ mol F}}{18{,}998 \text{ g F}} = 1{,}539 \text{ mol F}$$

La fórmula empírica es $N_{1,539}O_{3,077}F_{1,539}$ = NO_2F. La masa molar basada en la fórmula empírica es

$$14 + 32 + 19 = 65 \text{ g/mol}$$

2. *Determine la fórmula molecular verdadera.* Utilice el método del Ejemplo 6.10 para establecer la masa molar del gas.

$$\text{masa molar} = \frac{mRT}{PV} = \frac{dRT}{P}$$

$$= \frac{2{,}7 \text{ g/L} \times 0{,}0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{1{,}00 \text{ atm}}$$

$$= 65 \text{ g/mol}$$

La masa molar verdadera y la basada en la fórmula empírica coinciden. La fórmula molecular verdadera coincide con la fórmula empírica: NO_2F.

3. *Escriba una estructura de Lewis.* El N debe ser el átomo central porque tiene la electronegatividad más baja. Los otros átomos son átomos terminales. Hay dos estructuras equivalentes que tienen un enlace doble nitrógeno-oxígeno y los otros enlaces simples, es decir, dos estructuras contribuyen a un híbrido de resonancia.

$$\ddot{O}{=}N{-}\ddot{F}{:} \;\; (N{-}\ddot{O}{:}) \quad \longleftrightarrow \quad {:}\ddot{O}{-}N{-}\ddot{F}{:} \;\; (N{=}\ddot{O}{:})$$

4. *Aplique la teoría RPECV.* Los tres grupos de electrones alrededor del átomo central N tienen una geometría de grupos de electrones trigonal-plana. Como todos los grupos de electrones participan en el enlace, la geometría molecular también es trigonal-plana y se predicen ángulos de enlace de 120°. (El ángulo del enlace F—N—O determinado experimentalmente es 118°.)

F
120°
N
O O

5. *Establezca la polaridad de NO_2F.* La molécula tiene forma simétrica y sería no polar si todos los momentos de enlace fuesen de igual magnitud. Por otro lado, como el F es más electronegativo que el O, el momento del enlace N—F es mayor que los momentos de los enlaces N—O y el resultado es un momento dipolar pequeño. NO_2F es una molécula polar.

Términos clave

ángulo de enlace (11.7)
átomo central (11.4)
átomo terminal (11.4)
capa de valencia expandida (11.6)
carga formal (11.4)
diferencia de electronegatividades (Δ EN) (11.3)
electronegatividad (EN) (11.3)
energía de disociación del enlace, *D* (11.9)
energía de enlace media (11.9)
enlace covalente (11.1)
enlace covalente coordinado (11.2)

Atención a... Los polímeros, sustancias macromoleculares



◀En 1934, Wallace Carothers y sus colaboradores en *E.I. du Pont de Nemours y Compañía* sintetizaron la primera fibra sintética, el nylon. Hoy, los estudiantes de química pueden hacer una polimerización semejante en el laboratorio de química general.

Todas las moléculas estudiadas en este capítulo tienen masas moleculares en el intervalo desde 2 u (para el H_2) hasta aproximadamente 200 u. Sin embargo, algunas moléculas tienen masas moleculares hasta varios millones de unidades de masa atómica, son las macromoléculas o polímeros. Los *polímeros* se forman al unirse moléculas sencillas de masas moleculares pequeñas constituyéndose moléculas extremadamente grandes. Los polímeros con masas moleculares por debajo de aproximadamente 20.000 u se denominan polímeros de baja masa molecular y los de más de 20.000 u, polímeros de alta masa molecular.

Un polímero muy frecuente es el *polietileno*. Como indica su nombre, su unidad básica denominada *monómero* es la molécula de etileno que tiene la estructura de Lewis:

```
H   H
|   |
C = C
|   |
H   H
```

Se puede imaginar que la polimerización del etileno se inicia con la "apertura" de los enlaces dobles de las moléculas de etileno.

```
  H   H
  |   |
 ·C — C·
  |   |
  H   H
```

Cada átomo de C del fragmento molecular resultante (radical) forma otro enlace covalente simple con un átomo de C de otro fragmento molecular y así sucesivamente, produciéndose la siguiente estructura

```
     H   H   H   H   H   H
     |   |   |   |   |   |
···— C — C — C — C — C — C — ···
     |   |   |   |   |   |
     H   H   H   H   H   H
```

enlace covalente doble (11.2)
enlace covalente múltiple (11.2)
enlace covalente polar (11.3)
enlace covalente simple (11.2)
enlace covalente triple (11.2)
enlace iónico (11.1)
esqueleto estructural (11.4)
estructura de Lewis (11.1)
geometría de grupos de electrones (11.7)
geometría molecular (11.7)
longitud de enlace (11.8)
molécula polar (11.7)
momento dipolar, μ (11.7)
octeto (11.1)
orden de enlace (11.8)
par enlazante (11.2)
par solitario (11.2)
radical libre (11.6)
regla del octeto (11.2)
resonancia (11.5)
símbolo de Lewis (11.1)
teoría de Lewis (11.1)
teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (teoría RPECV) (11.7)

Cuestiones de repaso

1. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** electrones de valencia; **(b)** electronegatividad; **(c)** energía de disociación del enlace; **(d)** enlace covalente doble; **(e)** enlace covalente coordinado.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas: **(a)** carga formal; **(b)** resonancia; **(c)** capa de valencia expandida; **(d)** energía de enlace.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** enlace covalente y enlace iónico; **(b)** electrones de par solitario y electrones de par enlazante; **(c)** geometría molecular y geometría de grupos de electrones; **(d)** momento de enlace y momento dipolar resultante; **(e)** molécula polar y molécula no polar.
4. Escriba los símbolos de Lewis para los siguientes átomos e iones: **(a)** H^-; **(b)** Kr; **(c)** Sn^{2+}; **(d)** K^+; **(e)** Br^-; **(f)** Ge; **(g)** N; **(h)** Ca; **(i)** Se^{2-}; **(j)** Sc^{3+}.

A continuación se muestra la notación en la que la unidad de monómero se encierra entre dos corchetes y el subíndice n representa el número de monoméros que hay en la *macromolécula* final. En general, n varía entre varios cientos y varios miles.

$$\left[\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n$$

En el Capítulo 27 se estudiará cómo se abre el enlace doble del C_2H_4 y cómo se propagan y terminan las cadenas poliméricas.

Otro polímero cuyas unidades monoméricas se unen por sus extremos es el *látex* o caucho natural.

$$\sim CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-\left[CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2\right]_n-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2\sim$$

Caucho

Los primeros productos de caucho eran de poca utilidad porque se volvían pegajosos en los días calurosos y rígidos en los fríos. En 1839, Charles Goodyear descubrió accidentalmente que calentando una mezcla de caucho y azufre podía obtenerse un producto más fuerte, más elástico y más resistente al calor y al frío que el caucho natural. Este proceso se denomina actualmente vulcanización (en honor a Vulcano, dios romano del fuego). El objeto de la vulcanización es formar *entrecruzamientos* entre las largas cadenas de polímeros. A continuación se muestra un ejemplo de entrecruzamiento a través de dos átomos de azufre:

$$\cdots CH_2-C(CH_3)=CH-CH(-S-)-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2\cdots$$
$$|$$
$$\cdots CH_2-C(CH_3)=CH-CH(-S-)-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2\cdots$$

Los polímeros son productos de uso habitual en el mundo moderno. El nylon, uno de los primeros polímeros producidos, es semejante a una seda artificial y se utiliza para hacer ropa, cuerdas y velas. El polímero teflón (politetrafluoretileno) contiene flúor y se utiliza en los recubrimientos antiadherentes de sartenes y recipientes para hornos. El cloruro de polivinilo (PVC) se utiliza para envolver alimentos y para fabricar mangueras, tuberías y baldosas. En resumen, la industria de los polímeros es muy importante. Por ejemplo, se estima que aproximadamente la mitad de los químicos trabajan en polímeros. Además del látex, que procede del árbol del caucho (*Hevea brasiliensis*), hay otros muchos polímeros *naturales*. La celulosa, material básico estructural de las plantas, es un polímero del azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$). Las proteínas son polímeros de alta masa molecular que tienen aminoácidos como monómeros. El ADN, llamado a veces "hilo de la vida", también es una sustancia macromolecular. En el Capítulo 28 se profundizará en el estudio de estos polímeros naturales.

5. Escriba estructuras de Lewis para los siguientes compuestos iónicos: **(a)** cloruro de calcio; **(b)** sulfuro de bario; **(c)** óxido de litio; **(d)** fluoruro de sodio; **(e)** nitruro de magnesio.

6. Escriba estructuras de Lewis para los siguientes moléculas, que tienen solamente enlaces covalentes simples: **(a)** ICl; **(b)** Br_2; **(c)** OF_2; **(d)** NI_3; **(e)** H_2Se.

7. Escriba una estructura de Lewis aceptable para cada una de las siguientes moléculas, que tienen al menos un enlace covalente múltiple (doble o triple). **(a)** CS_2; **(b)** $(CH_3)_2CO$; **(c)** Cl_2CO; **(d)** FNO.

8. Indique lo que está equivocado en cada una de las siguientes estructuras de Lewis.

(a) $H-H-\ddot{N}-\ddot{O}-H$

(b) $:\ddot{O}-\ddot{Cl}-\ddot{O}:$

(c) $[\cdot\dot{C}=\ddot{N}:]^-$

(d) $Ca-\ddot{O}:$

9. Cada uno de los siguientes compuestos iónicos está formado por una combinación de iones poliatómicos y monoatómicos. Represente estos compuestos mediante estructuras de Lewis. **(a)** $Ca(OH)_2$; **(b)** NH_4Br; **(c)** $Ca(OCl)_2$.

10. Asigne cargas formales a cada una de las siguientes estructuras.

(a) $[H-C\equiv C:]^-$

(b) $\left[:\ddot{O}:-C(-\ddot{O}:)(=\ddot{O}:)\right]^{2-}$

(c) $[CH_3-CH-CH_3]^+$

(d) $:\ddot{I}-\ddot{I}:$

(e) $\ddot{S}(=\ddot{O})(-\ddot{O}:)$

(f) $\dot{N}(=\ddot{O})(-\ddot{O}:)$

11. ¿Cuáles de las siguientes especies espera que sean diamagnéticas y cuáles paramagnéticas? **(a)** OH^-; **(b)** OH; **(c)** NO_3; **(d)** SO_3; **(e)** SO_3^{2-}; **(f)** HO_2.

12. Escriba estructuras de Lewis aceptables para las siguientes especies, utilizando la notación de capas de valencia expandidas cuando sea necesario. **(a)** Cl_2O; **(b)** PF_3; **(c)** CO_3^{2-}; **(d)** BrF_5.

13. Indique la forma correcta de cada una de las siguientes moléculas, **(a)** H_2S; **(b)** N_2O_4; **(c)** HCN; **(d)** $SbCl_6^-$; **(e)** BF_4^- sabiendo que hay una lineal, otra angular, otra plana, otra tetraédrica y otra octaédrica.

14. Prediga las formas de las siguientes especies que contienen azufre: **(a)** SO_2; **(b)** SO_3^{2-}; **(c)** SO_4^{2-}.

15. Prediga las formas geométricas de: **(a)** CO; **(b)** $SiCl_4$; **(c)** PH_3; **(d)** ICl_3; **(e)** $SbCl_5$; **(f)** SO_2; **(g)** AlF_6^{3-}.

16. Utilice los datos de las Tablas 11.2 y 11.3 para determinar **(a)** la longitud de enlace y **(b)** la energía de enlace de cada enlace en la siguiente estructura.

```
    O   H
    ‖   |
H — C — C — Cl
        |
        H
```

17. *Sin* utilizar las tablas del texto, indique cuál de los siguientes enlaces espera que tenga la longitud de enlace mayor. Justifique su respuesta. **(a)** O_2; **(b)** N_2; **(c)** Br_2; **(d)** BrCl.

18. Una reacción que transcurre en la parte alta de la atmósfera y que está implicada en la formación del ozono es $O_2 \longrightarrow 2\,O$. *Sin* utilizar la Tabla 11.3, indique si esta reacción es endotérmica o exotérmica. Razone su respuesta.

19. Utilice los datos de la Tabla 11.3 y, *sin hacer cálculos detallados*, determine si cada una de las siguientes reacciones es exotérmica o endotérmica.

(a) $CH_4(g) + I(g) \longrightarrow \cdot CH_3(g) + HI(g)$

(b) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$

20. Sin utilizar ninguna tabla o figura del texto excepto la tabla periódica, indique cuál de los siguientes átomos: Bi, S, Ba, As o Mg, ocupa la posición intermedia cuando se clasifican en orden de electronegatividad creciente.

21. Utilice sus conocimientos sobre electronegatividades y, *sin* utilizar ninguna tabla o figura del texto, ordene los siguientes enlaces según su carácter iónico *creciente*: C—H; F—H; Na—Cl; Br—H; K—F.

22. ¿Cuáles de las siguientes moléculas espera que tengan momento dipolar (μ): **(a)** F_2; **(b)** NO_2; **(c)** BF_3; **(d)** HBr; **(e)** H_2CCl_2; **(f)** SiF_4; **(g)** OCS? Razone su respuesta.

Ejercicios

Teoría de Lewis

23. Dé ejemplos para los que la siguiente expresión no sea correcta. "Todos los átomos en una estructura de Lewis tienen un octeto de electrones en sus capas de valencia."

24. ¿Cuál de las siguientes especies tiene estructuras de Lewis que no obedecen la regla del octeto: NH_3, BF_3, SF_6, SO_3, NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_2? Razone su respuesta.

25. Represente mediante estructuras de Lewis los enlaces entre los siguientes pares de elementos. Las estructuras deben mostrar si el enlace es esencialmente iónico o covalente. **(a)** Cs y Br; **(b)** H y Sb; **(c)** B y Cl; **(d)** Cs y Cl; **(e)** Li y O; **(f)** Cl y I.

26. Indique los motivos por los que las siguientes especies no existen como moléculas estables. **(a)** H_3 **(b)** HHe; **(c)** He_2; **(d)** H_3O.

27. Solamente una de las siguientes estructuras es correcta. Indique de cuál se trata y los errores que tienen las otras.

(a) ion cianato, $[\,:\ddot{\underset{..}{O}}—C=\ddot{N}:\,]^-$

(b) ion carburo, $[\,C\equiv C:\,]^{2-}$

(c) ion hipoclorito, $[\,:\ddot{\underset{..}{Cl}}—\ddot{\underset{..}{O}}:\,]^-$

(d) óxido de nitrógeno(II), $:\ddot{N}=\ddot{O}:$

28. Indique lo que está mal en cada una de las siguientes estructuras de Lewis y reemplace cada una de ellas por una estructura más aceptable.

(a) $Mg\ :\ddot{\underset{..}{O}}:$

(b) $[\,:\ddot{\underset{..}{Cl}}\,]^+[\,:\ddot{\underset{..}{O}}:\,]^{2-}[\,\ddot{\underset{..}{Cl}}:\,]^+$

(c) $[\,:\ddot{\underset{..}{O}}—\dot{N}=\ddot{O}:\,]^+$

(d) $[\,:\ddot{S}—C=\ddot{N}:\,]^-$

Enlace iónico

29. Deduzca utilizando estructuras de Lewis las fórmulas correctas para los siguientes compuestos iónicos. **(a)** sulfuro de litio; **(b)** fluoruro de sodio; **(c)** ioduro de calcio; **(d)** cloruro de escandio.

30. Bajo condiciones adecuadas tanto el hidrógeno como el oxígeno forman iones monoatómicos. ¿Cuáles son los símbolos de Lewis de estos iones? ¿Cuáles son las estructuras de Lewis de los compuestos **(a)** hidruro de litio; **(b)** hidruro de calcio; **(c)** nitruro de magnesio?

Carga formal

31. Tanto el concepto de estado de oxidación como el de carga formal incluyen convenios para asignar los electrones de valencia a los átomos enlazados de los compuestos, pero obviamente no son coincidentes. Describa varios aspectos en los que estos conceptos se diferencian.

32. Aunque la idea de una estructura de Lewis con cargas formales nulas o lo menores posible es aplicable en la mayor parte de los casos, describa algunos casos significativos que parecen contradecir esta idea.

33. ¿Cuál es la carga formal del átomo indicado en cada una de las siguientes estructuras?
- **(a)** el átomo central de O en O_3
- **(b)** B en BF_4^-
- **(c)** N en NO_3^-
- **(d)** P en PCl_5
- **(e)** I en ICl_4^-

34. Asigne las cargas formales a los átomos en las siguientes especies y a continuación seleccione el esqueleto estructural más probable.
- **(a)** H_2NOH o H_2ONH
- **(b)** SCS o CSS
- **(c)** NFO o FNO
- **(d)** $SOCl_2$ o $OSCl_2$ o OCl_2S

35. Utilizando el concepto de carga formal se establecieron las estructuras (11.11) y (11.12) como estructuras de Lewis más probables del NO_2^+. ¿Se puede hacer lo mismo para establecer una única estructura como estructura más verosímil del CO_2H^+? Razone su respuesta.

36. Demuestre que a veces la idea de minimizar las cargas formales de una estructura se contradice con que sea más frecuente observar estructuras simétricas y compactas que estructuras alargadas y con varios átomos centrales. Utilice como ejemplo ilustrativo el ClO_4^-.

Estructuras de Lewis

37. Escriba estructuras de Lewis aceptables para las siguientes moléculas: **(a)** H_2NOH; **(b)** $HOClO_2$; **(c)** HONO; **(d)** O_2SCl_2.

38. Cuando dos moléculas tienen la misma fórmula y diferentes estructuras se dice que son isómeros. (Los isómeros tienen los mismos átomos pero enlazados entre sí de distinta manera.) Escriba estructuras de Lewis aceptables para *dos* isómeros del S_2F_2.

[*Sugerencia:* ¿cuál o cuáles son los átomos centrales?]

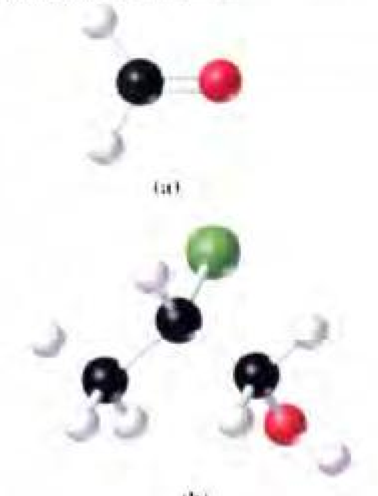
39. Los siguientes aniones poliatómicos tienen enlaces covalentes entre los átomos de O y el átomo central no metálico. Proponga una estructura de Lewis aceptable para cada uno de ellos. **(a)** SO_3^{2-}; **(b)** NO_2^-; **(c)** CO_3^{2-}; **(d)** HO_2^-.

40. Represente los siguientes compuestos iónicos mediante sus estructuras de Lewis: **(a)** hidróxido de bario; **(b)** nitruro de sodio; **(c)** iodato de magnesio; **(d)** sulfato de aluminio.

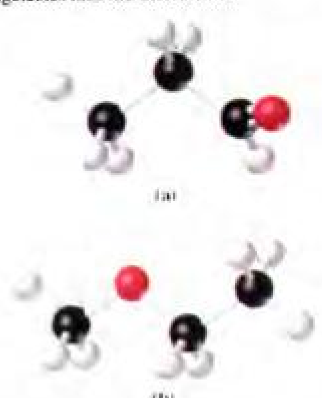
41. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el crotonaldehído, $CH_3CHCHCHO$, sustancia utilizada en gases lacrimógenos e insecticidas.

42. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el C_3O_2, sustancia conocida como subóxido de carbono.

43. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes modelos moleculares.



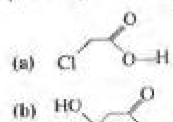
44. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes modelos moleculares.



(a)

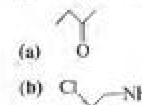
(b)

45. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes diagramas.



(*Sugerencia:* véase la Sección 3.1 y la Figura 3.2)

46. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas representadas por los siguientes diagramas.



(b) Cl—CH₂—CH₂—NH₂ (diagrama)

(*Sugerencia:* véase la Sección 3.1 y la Figura 3.2)

Enlaces covalentes polares

47. ¿Cuál es el porcentaje de carácter iónico de los siguientes enlaces: **(a)** S—H; **(b)** O—Cl; **(c)** Al—O; **(d)** As—O?

48. Represente los datos de la Figura 11.6 en función del número atómico. ¿Sigue la ley periódica la propiedad de la electronegatividad? ¿Cree que debería seguirla?

Resonancia

49. Muestre mediante las estructuras de Lewis adecuadas que el concepto de resonancia está implicado en el ion nitrito.

50. ¿Cuál de las siguientes especies tiene una estructura de Lewis que requiere un híbrido de resonancia? **(a)** CO_2; **(b)** OCl^-; **(c)** CO_3^{2-}; **(d)** OH^-. Razone su respuesta.

51. El óxido de dinitrógeno (óxido nitroso o "gas hilarante") se utiliza a veces como anestésico. Las longitudes de enlace en la molécula de N_2O son: enlace N—N = 113 pm; enlace N—O = 119 pm. Utilice estos datos y la información de este capítulo para discutir la verosimilitud de las siguientes estructuras de Lewis. ¿Son todas válidas? ¿Cuáles cree que contribuyen más al híbrido de resonancia?

$$:N\equiv N-\ddot{\underset{..}{O}}: \qquad :\ddot{N}=N=\ddot{O}:$$

(1) (2)

$$:\underset{..}{\ddot{N}}-N\equiv O: \qquad :\ddot{N}=O=\ddot{N}:$$

(3) (4)

52. La estructura de Lewis del ácido nítrico, $HONO_2$, es un híbrido de resonancia. ¿Cuál cree que será la importancia de la contribución al híbrido de resonancia de la siguiente estructura? Razone su respuesta.

$$H-\ddot{O}=N\begin{matrix} \diagup :\ddot{O}: \\ \diagdown :\underset{..}{O}: \end{matrix}$$

Especies con un número impar de electrones

53. Escriba estructuras de Lewis aceptables para las siguientes especies con un número impar de electrones: **(a)** CH_3; **(b)** ClO_2; **(c)** NO_3.

54. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el NO_2 e indique si la molécula es diamagnética o paramagnética. Dos moléculas de NO_2 pueden unirse entre sí (*dimerizarse*) obteniéndose N_2O_4. Escriba una estructura de Lewis aceptable para el N_2O_4 y comente las propiedades magnéticas de la molécula.

Capas de valencia expandidas

55. ¿En cuáles de las siguientes especies es *necesario* utilizar una capa de valencia expandida para representar la estructura de Lewis: PO_4^{3-}, PI_3, ICl_3, $OSCl_2$, SF_4, ClO_4^-? Justifique su elección.

56. Describa el enlace carbono-azufre en el H_2CSF_4; es decir, indique si es más probable que sea simple, doble o triple.

Formas moleculares

57. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas geométricas de las siguientes moléculas e iones: **(a)** N_2; **(b)** HCN; **(c)** NH_4^+; **(d)** NO_3^-; **(e)** NSF.

58. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas geométricas de las siguientes moléculas e iones: **(a)** PCl_3; **(b)** SO_4^{2-}; **(c)** $SOCl_2$; **(d)** SO_3; **(e)** BrF_4^+.

59. Uno de los siguientes iones tiene una forma *trigonal-plana*: SO_3^{2-}; PO_4^{3-}; PF_6^-; CO_3^{2-}. ¿De qué ion se trata? Razone su respuesta.

60. Dos de las siguientes especies tienen la misma forma: NI_3, HCN, SO_3^{2-}, NO_3^-. ¿De qué especies se trata? ¿Cuál es su forma? ¿Qué forma tienen las otras dos?

61. Las moléculas que se dan a continuación tienen uno o más enlaces covalentes múltiples: **(a)** CO_2; **(b)** Cl_2CO; **(c)** $ClNO_2$. Escriba estructuras de Lewis aceptables que den cuenta de este hecho y prediga la forma de cada una de ellas.

62. Haga un esquema de la forma geométrica más probable de **(a)** N_2O_4 (O_2NNO_2); **(b)** C_2N_2 (NCCN); **(c)** C_2H_6 (H_3CCH_3); **(d)** C_2H_6O (H_3COCH_3).

63. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas de los aniones **(a)** ClO_4^-; **(b)** $S_2O_3^{2-}$ (i.e., SSO_3^{2-}); **(c)** PF_6^-; **(d)** I_3^-.

64. Utilizando la teoría RPECV prediga las formas de **(a)** la molécula OSF_2; **(b)** la molécula O_2SF_2; **(c)** el ion SF_5^-; **(d)** el ion ClO_4^-; **(e)** el ion ClO_3^-.

65. La forma molecular del BF_3 es plana (*veáse* la Tabla 11.1). Si se une un ion fluoruro al átomo de B del BF_3 mediante un enlace covalente coordinado se obtiene el ion BF_4^-. ¿Qué forma tiene este ión?

66. Explique porqué en la teoría RPECV no hace falta encontrar la estructura de Lewis con las cargas formales más pequeñas para predecir acertadamente la geometría molecular. Por ejemplo, escriba las estructuras de Lewis del SO_2 que tienen cargas formales distintas y prediga la geometría molecular basada en estas estructuras.

Formas de moléculas que tienen más de un átomo central

67. Haga un diagrama de la molécula de propino, $CH_3C{\equiv}CH$. Indique los ángulos de enlace de esta molécula. ¿Cuál es el máximo número de átomos que pueden estar en un mismo plano?

68. Haga un diagrama de la molécula de propeno, $CH_3CH{=}CH_2$. Indique los ángulos de enlace de esta molécula. ¿Cuál es el máximo número de átomos que pueden estar en un mismo plano?

69. La fórmula del ácido láctico es $CH_3CH(OH)COOH$. Haga un diagrama de la molécula de ácido láctico e indique los distintos ángulos de enlace.

70. La fórmula del ácido levulínico es $CH_3(CO)CH_2CH_2COOH$. Haga un diagrama de la molécula de ácido levulínico e indique los distintos ángulos de enlace.

Moléculas polares

71. Prediga las formas de las siguientes moléculas y a continuación indique si es de esperar que tengan un momento dipolar resultante no nulo: **(a)** SO_2; **(b)** NH_3; **(c)** H_2S; **(d)** C_2H_4; **(e)** SF_6; **(f)** CH_2Cl_2.

72. ¿Cuáles de las siguientes moléculas serán polares? **(a)** HCN; **(b)** SO_3; **(c)** CS_2; **(d)** OCS; **(e)** $SOCl_2$; **(f)** SiF_4; **(g)** POF_3. Justifique su respuesta.

73. La molécula de H_2O_2 tiene un momento dipolar de 2,2 D. ¿Puede ser lineal esta molécula? En caso negativo, describa una forma que dé cuenta de este momento dipolar.

74. *Veáse* el Ejercicio de recapitulación. Un compuesto relacionado con el fluoruro de nitrilo es el fluoruro de nitrosilo, FNO. Indique para esta molécula **(a)** una estructura de Lewis aceptable y **(b)** la forma geométrica. **(c)** Explique por qué el momento dipolar observado para el FNO es mayor que el del FNO_2.

Longitudes de enlace

75. En la Sección 11.8 se da una relación entre las longitudes de enlace y los radios covalentes simples de los átomos. Utilice esta relación junto con los datos necesarios de la Tabla 11.2 para estimar las longitudes de los siguientes enlaces simples: **(a)** I—Cl; **(b)** O—Cl; **(c)** C—F; **(d)** C—Br.

76. ¿En cuál de las siguientes moléculas cabe esperar un enlace oxígeno-oxígeno *más corto*? **(a)** H_2O_2, **(b)** O_2, **(c)** O_3. Razone su respuesta.

77. *Veáse* el Ejercicio de recapitulación. Utilice los datos de este capítulo para estimar la longitud del enlace N—F en el FNO_2.

78. Escriba una estructura de Lewis para la molécula de hidroxilamina, H_2NOH. A continuación determine todas las longitudes de enlace con los datos de la Tabla 11.2.

Energías de enlace

79. Utilice los datos de la Tabla 11.3 para estimar la variación de entalpía (ΔH) de la siguiente reacción:

$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g) \quad \Delta H = ?$$

80. Una de las reacciones que intervienen en la contaminación fotoquímica es $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$. Estime la variación de entalpía de esta reacción utilizando datos de la Tabla 11.3 y las estructuras de Lewis implicadas.

81. Estime las entalpías estándar de formación a 25 °C y 1 atm de **(a)** $OH(g)$; **(b)** $N_2H_4(g)$. Si es necesario, escriba estructuras de Lewis y utilice datos de la Tabla 11.3.

82. A partir del valor de ΔH para la reacción del Ejemplo 11.14 y de datos del Apéndice D estime $\Delta H_f^\circ[CH_3Cl(g)]$.

83. Utilice las energías de enlace de la Tabla 11.3 para estimar la variación de entalpía (ΔH) de la siguiente reacción:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta H = ?$$

84. Combinando las Ecuaciones (1) y (2) puede obtenerse la ecuación de formación de $CH_4(g)$ a partir de sus elementos:

$$(1) \quad C(s) \longrightarrow C(g) \quad \Delta H = 717\ kJ$$
$$(2) \quad C(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \quad \Delta H = ?$$

Global: $C(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \quad \Delta H_f^\circ = -75\ kJ/mol$

Estime la energía del enlace C—H utilizando estos datos y el valor de 436 kJ/mol para la energía de enlace del H_2. Compare el resultado obtenido con el valor que aparece en la Tabla 11.3.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

85. Conocidas las energías de disociación del enlace nitrógeno-oxígeno en NO, 631 kJ/mol; H—H en H_2, 436 kJ/mol; N—H en NH_3, 389 kJ/mol; O—H en H_2O, 463 kJ/mol, calcule ΔH de la reacción

$$2\,NO(g) + 5\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 2\,H_2O(g)$$

86. Las siguientes expresiones no se han formulado con suficiente cuidado. Critique cada una de ellas.

(a) Las estructuras de Lewis con cargas formales no son correctas.

(b) Las moléculas triatómicas tienen una forma plana.

(c) Las moléculas en las que hay una diferencia de electronegatividades entre los átomos enlazados son polares.

87. Un compuesto está formado por 47,5 por ciento de S y 52,5 por ciento de Cl, en masa. Escriba una estructura de Lewis basada en la fórmula empírica de este compuesto y comente sus defectos. Escriba una estructura más verosímil que tenga la *misma* razón de S y Cl.

88. Una muestra de 0,325 g de un hidrocarburo gaseoso ocupa un volumen de 193 mL a 749 mmHg y 26,1 °C. Determine su masa molecular y escriba una estructura de Lewis aceptable para esta hidrocarburo.

89. Una muestra de 1,24 g de un hidrocarburo se quema por completo en un exceso de $O_2(g)$ proporcionando 4,04 g de CO_2 y 1,24 g de H_2O. Escriba una estructura de Lewis aceptable para la molécula de hidrocarburo.

(*Sugerencia:* hay más de una posibilidad de disponer los átomos de C y H)

90. Escriba las estructuras de Lewis para dos moléculas distintas de fórmula C_3H_4. ¿Es lineal alguna de estas moléculas? Justifique su respuesta.

91. La azida de sodio, NaN_3, es la sustancia utilizada para generar gas nitrógeno en los sistemas de bolsas de aire (*air bags*) de los automóviles. Se trata de un compuesto iónico que contiene el ion aziduro N_3^-. Las longitudes de los dos enlaces nitrógeno-nitrógeno en este ion son 116 pm. Escriba la estructura de Lewis del híbrido de resonancia para este ión.

92. Explique lo que está equivocado en la siguiente frase: como los iones ICl_2^+ y ICl_2^- se diferencian solamente en dos electrones, y como los electrones son muy pequeños en comparación con el tamaño de la totalidad del anión poliatómico, cabe esperar que los dos iones tengan la misma forma geométrica. Establezca una proposición clara comparando las geometrías moleculares de los dos iones.

93. Estime la energía de disociación del enlace del NO(g) utilizando las energías de disociación del enlace del $N_2(g)$ y $O_2(g)$ de la Tabla 11.3, junto con datos del Apéndice D.

94. La azida de hidrógeno, HN_3, es un líquido que explota violentamente cuando se lo somete a percusión. En la molécula de HN_3 la longitud de un enlace nitrógeno-nitrógeno es 113 pm y la del otro 124 pm. El ángulo del enlace H—N—N es 112°. Escriba estructuras de Lewis y dibuje un esquema de la molécula consistentes con estos hechos.

95. Los iones NO_2^- y NO_2^+ están formados por los mismos átomos. ¿Qué forma tienen estos dos iones? ¿Cómo son las respectivas longitudes del enlace nitrógeno-oxígeno? ¿Cómo son las longitudes y ángulos de enlace de la molécula de NO_2 en comparación con las de estos iones?

96. Las moléculas NH_3 y NF_3 tienen valores del momento dipolar $\mu = 0,24$ D y $\mu = 1,47$ D. ¿A qué molécula le corresponde el valor más grande? Razone su respuesta.

97. Hace unos años se publicó la síntesis de una sal de N_5^+. ¿Qué forma tendrá este ion: lineal, angular, en zigzag, tetraédrica, en balancín o plano-cuadrada? Razone su respuesta.

98. El subóxido de carbono tiene la fórmula C_3O_2. Los enlaces carbono-carbono tienen una longitud de 130 pm y los enlaces carbono-oxígeno 120 pm. Proponga una estructura de Lewis aceptable que sea consistente con estas longitudes de enlace y prediga la forma de la molécula.

99. En algunos disolventes polares, el PCl_5 experimenta una reacción de ionización en la que un ion Cl^- abandona una molécula de PCl_5 y se une a otra. Los productos de la ionización son PCl_4^+ y PCl_6^-. Haga un esquema mostrando los cambios en la geometría molecular que tienen lugar en esta ionización (es decir, ¿cuáles son las formas de PCl_5, PCl_4^+ y PCl_6^-?).

$$2\ PCl_5 \rightleftharpoons PCl_4^+ + PCl_6^-$$

100. Estime la entalpía de formación del HCN utilizando energías de enlace de la Tabla 11.3 y el siguiente esquema de reacción:

$$(1)\quad C(s) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H° = ?$$

$$(2)\quad C(g) + \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow HCN(g) \qquad \Delta H° = ?$$

$$\textit{Global:}\quad C(s) + \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow HCN(g) \qquad \Delta H_f° = ?$$

101. La entalpía de formación del $H_2O_2(g)$ es −136 kJ/mol. Utilizando este valor, junto con los datos adecuados del texto, estime la energía del enlace simple oxígeno-oxígeno. Compare el resultado obtenido con el valor de la Tabla 11.3.

102. Utilice la teoría RPECV para predecir la geometría de la molécula de F_2SCH_2 y explique cuáles son los aspectos dudosos de la predicción.

103. La entalpía de formación del metanotiol, $CH_3SH(g)$ es −22,9 kJ/mol. El metanotiol puede sintetizarse por reacción del metanol gaseoso y $H_2S(g)$. El otro producto es vapor de agua. Utilizando esta información, junto con los datos adecuados del texto, estime la energía del enlace carbono-azufre en el metanotiol.

104. El momento dipolar (medido en la fase gaseosa) y la longitud de enlace (medida en el estado sólido) del LiBr son 7,268 D y 217 pm, respectivamente. Los valores de estas magnitudes para el NaCl son 9,001 D y 236,1 pm, respectivamente. **(a)** Calcule el porcentaje de carácter iónico del enlace. **(b)** Compare estos valores con el carácter iónico que cabe esperar a partir de las diferencias de electronegatividad (*véase* la Figura 11.7). **(c)** Explique las posible diferencia entre los valores obtenidos por estos dos métodos.

105. Como en el caso del ion $[ZrF_7]^{3-}$, la geometría de grupos de electrones de *siete* grupos puede ser bipiramidal-pentagonal. Escriba la notación RPECV de este ion, indicando todos los ángulos de enlace.

Problemas de seminario

106. El razonamiento de Pauling para establecer su escala de electronegatividades original fue aproximadamente el siguiente: si se *supone que* el enlace A—B es no polar, su energía de enlace es el valor medio de las energías de los enlaces A—A y B—B. La *diferencia* entre el valor de la energía del enlace A—B calculado y el valor medido puede atribuirse al carácter parcialmente iónico del enlace y se llama *energía de resonancia iónica* (ERI). Si el valor de ERI se expresa en kilojulios por mol, la relación entre ERI y la diferencia de electronegatividad es $(\Delta EN)^2 = ERI/96$. Para probar que esta relación es la base de una escala de electronegatividades,

(a) Utilice los datos de la Tabla 11.3 para determinar la ERI del enlace H—Cl.

(b) Determine ΔEN del enlace H—Cl.

(c) Establezca aproximadamente el porcentaje de carácter iónico del enlace H—Cl utilizando el resultado del apartado (b) y la Figura 11.7. Compare este valor con el obtenido en el Ejemplo 11.4.

107. En la Sección 11.7 se dan para la molécula de H_2O el ángulo de enlace, 104°, y el momento dipolar $\mu = 1{,}84$ D.

(a) Mediante el cálculo geométrico adecuado, determine el valor del momento del enlace H—O en el H_2O.

(b) Utilice el mismo método del apartado (a) para estimar el ángulo de enlace en el H_2S, sabiendo que el momento del enlace H—S es 0,67 D y que el momento dipolar resultante es $\mu = 0{,}93$ D.

(c) *Véase* la Figura 11.15. Estime el ángulo de enlace H—C—Cl en el $CHCl_3$ sabiendo que los momentos de enlace son 1,87 D para el enlace C—Cl y 0,30 D para el enlace C—H y que $\mu = 1{,}04$ D.

108. Para aplicar la teoría RPECV a moléculas o iones con sólo un átomo central se han propuesto, además de la estrategia utilizada en este capítulo, otras estrategias que, en general, no requieren escribir estructuras de Lewis. En una de ellas se escribe que

1. número total de pares de electrones = [(número de electrones de valencia) ± (electrones necesarios para la carga iónica)]/2,

2. número de pares de electrones enlazantes = (número de átomos) − 1,

3. número de pares de electrones alrededor del átomo central = número total de pares de electrones − 3 × [(número de átomos terminales (excepto H)],

4. número de pares de electrones solitarios = número de pares del átomo central − número de pares enlazantes.

Después de las etapas 2, 3 y 4, se establece la notación RPECV y se determina la forma de la molécula. Utilice este método para predecir las formas geométricas de: **(a)** PCl_3; **(b)** NH_3; **(c)** ClF_3; **(d)** SO_3; **(e)** ClF_4^-; **(f)** PCl_4^+. Justifique las etapas de esta estrategia y explique porqué proporciona los mismos resultados que el método RPECV, basado en las estructuras de Lewis. ¿Cómo se aplica esta estrategia a enlaces múltiples?



Ejercicios multimedia

109. En la actividad **Variaciones periódicas: estructuras de Lewis** (*e-Capítulo 11.1*) se ilustra la semejanza entre las estructuras de Lewis de los elementos de un mismo grupo. Utilice este concepto para describir la semejanza de las estructuras de Lewis de compuestos iónicos formados por átomos de grupos similares (por ejemplo, NaCl, NaBr y NaI).

110. Después de ver la animación **Formación del enlace H_2** (*e-Capítulo 11.2*), describa las fuerzas implicadas en la formación del enlace covalente del compuesto covalente más simple. ¿Cuáles de estas fuerzas son atractivas y cuáles son repulsivas?

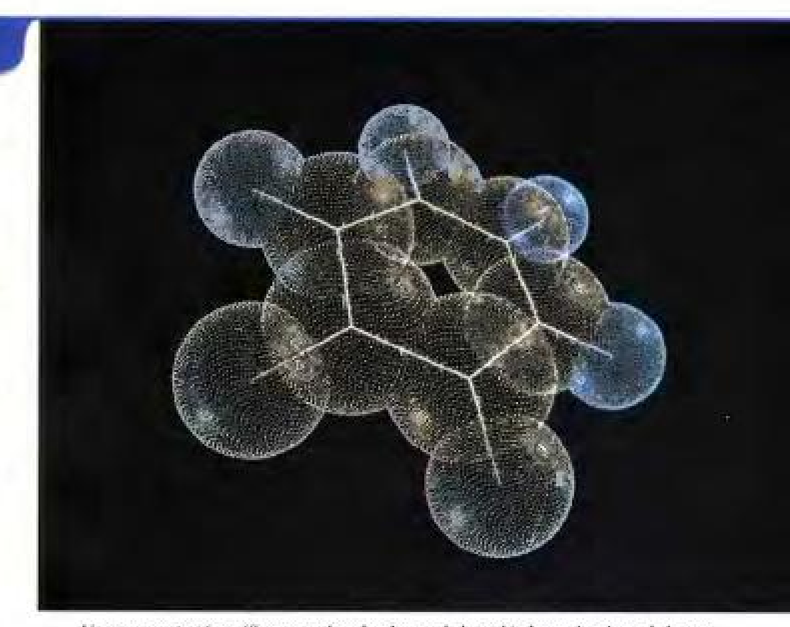
111. Utilizando los principios descritos en la animación **Cargas formales** (*e-Capítulo 11.4*) escriba las estructuras de puntos de Lewis del O_3 y SO_2. ¿Cuáles son las analogías y diferencias entre las estructuras que se predicen para las dos moléculas?

112. En la animación **RPECV** (*e-Capítulo 11.7*), se observa una variación secuencial de la geometría de grupos de electrones al ir añadiendo cada par de electrones. Aunque la adición secuencial de pares de electrones (enlazantes o no enlazantes) *no* es un mecanismo realista de formación de moléculas, sí que ilustra el principio básico de la teoría de la repulsión entre electrones de la capa de valencia. **(a)** Utilice este principio para predecir la estructura de una molécula cuyo átomo central está unido a ocho átomos vecinos idénticos. **(b)** ¿Puede predecir un ángulo de enlace aproximado?

113. Utilice la actividad **Polaridad de las moléculas** (*e-Capítulo 11.7*) para predecir cuáles de las siguintes moléculas poseen (i) enlaces covalentes polares y (ii) momento dipolar molecular no nulo.
(a) CF_4 **(b)** CF_2Cl_2 **(c)** CH_4
(d) NH_3 **(e)** H_2S

12 Enlace Químico II. Aspectos adicionales

Contenido



Una representación gráfica por ordenador de uno de los orbitales moleculares de la molécula de benceno mostrando la acumulación de densidad de carga electrónica entre los núcleos. En la Figura 12.28 se muestra otra representación de los orbitales moleculares del benceno.

La teoría de Lewis ha resultado útil en nuestra discusión del enlace químico, pero tiene sus inconvenientes. Por ejemplo, no nos ayuda a explicar porqué los metales conducen la electricidad o cómo funciona un semiconductor. Aunque continuaremos utilizando la teoría de Lewis en muchas ocasiones, en algunos casos necesitamos métodos más desarrollados.

En un primer método, trabajaremos con los orbitales atómicos conocidos *s*, *p* y *d* o con orbitales de tipo mixto llamados orbitales *híbridos*. En un segundo método consideraremos un conjunto de orbitales que pertenecen a la molécula completa. Después asignaremos los electrones a estos orbitales *moleculares*.

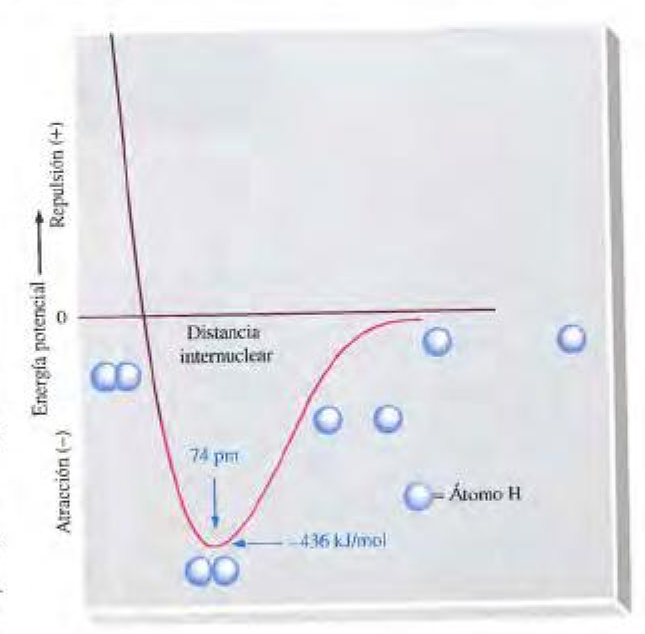
En este capítulo, nuestro propósito no es dominar todos los detalles de las teorías del enlace covalente. Simplemente queremos descubrir cómo estas teorías proporcionan modelos que conducen a un conocimiento más profundo de la naturaleza del enlace químico que las estructuras de Lewis por *sí* solas.

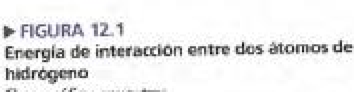
12.1 El objetivo de una teoría de enlace

Imagine que se acercan dos átomos que inicialmente se encuentran muy alejados uno de otro. Se producen tres tipos de interacciones: primero, los electrones son atraídos por los dos núcleos; segundo, los electrones se repelen unos a otros; tercero, los dos núcleos se repelen entre sí. Podemos representar la energía potencial, la energía neta de interacción entre los átomos, en función de la distancia entre los núcleos atómicos. En esta representación, las energías negativas corresponden a una fuerza atractiva neta entre los átomos; las energías positivas, a una repulsión neta.

La Figura 12.1 muestra la energía de interacción entre dos átomos de H. Empieza en cero cuando los átomos están muy separados. A distancias internucleares muy pequeñas, las fuerzas repulsivas superan a las atractivas y la energía potencial es positiva. A distancias intermedias predominan las fuerzas atractivas y la energía potencial es negativa. De hecho, a una determinada distancia internuclear, 74 pm, la energía potencial alcanza su valor más bajo, −436 kJ/mol. Esta es la condición para que dos átomos de H se combinen y se forme una molécula H_2 mediante un enlace covalente. Los núcleos se mueven constantemente hacia delante y hacia atrás, es decir, la molécula vibra, pero la distancia internuclear media permanece constante. Esta distancia internuclear corresponde a la *longitud de enlace*, y la energía potencial a la *energía de disociación de enlace* cambiada de signo. El objetivo de una teoría del enlace covalente es ayudarnos a comprender que una molécula dada tiene un conjunto de propiedades particulares observadas, como las energías de disociación de enlace, las longitudes de enlace, los ángulos de enlace, etc.

Es importante darse cuenta de que hay varios métodos para comprender el enlace. Con frecuencia, el método utilizado depende de la situación. Cada método tiene sus ventajas y sus inconvenientes. La ventaja de la teoría de Lewis es la facilidad con que se aplica: se puede escribir una estructura de Lewis muy rápidamente. Con la teoría de repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia, teoría RPECV, se pueden proponer for-

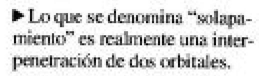




▶ FIGURA 12.1
Energía de interacción entre dos átomos de hidrógeno
Este gráfico muestra:
- un cero de energía cuando los dos átomos de H están separados por grandes distancias;
- una caída de la energía potencial (atracción neta) cuando los dos átomos se aproximan entre sí;
- un mínimo de energía potencial (-436 kJ/mol) a una distancia internuclear determinada (74 pm), que corresponde a la molécula estable de H_2;
- un aumento de la energía potencial cuando los átomos se aproximan aún más.

mas geométricas moleculares, que generalmente están de acuerdo con los resultados experimentales. Estos métodos, sin embargo, no proporcionan información cuantitativa sobre las energías y longitudes de enlace. Además, la teoría de Lewis presenta problemas para las especies con número impar de electrones y para situaciones en las que no es posible representar una molécula mediante una única estructura electrónica (resonancia).

12.2 Introducción al método de enlace de valencia


▶ Lo que se denomina "solapamiento" es realmente una interpenetración de dos orbitales.


Animación sobre la formación del enlace H_2

En el Capítulo 9 se describió una región con alta densidad electrónica en un átomo de H mediante la función matemática denominada orbital 1*s* (*véase* la Sección 9.8). Al aproximarse entre sí los dos átomos de H de la Figura 12.1, estas regiones empiezan a interpenetrarse. Se dice que los dos orbitales se solapan. Además, podemos decir que se produce un enlace entre dos átomos debido a la alta probabilidad electrónica encontrada en la región entre los núcleos atómicos donde los orbitales 1*s* se solapan. Así se forma el enlace covalente entre los dos átomos de H de una molécula H_2.

Se denomina **método de enlace de valencia** a la descripción de la formación del enlace covalente por el solapamiento de orbitales atómicos. La creación de un enlace covalente según el método de enlace de valencia se basa normalmente en el solapamiento de orbitales semillenos, pero a veces, estos solapamientos implican un orbital lleno y otro orbital vacío. Es un modelo de enlace de electrones *localizados*: los electrones internos y los pares solitarios de electrones de valencia mantienen los mismos orbitales que los átomos separados, y la densidad de carga de los electrones de enlace se concentra en la región del solapamiento de orbitales.



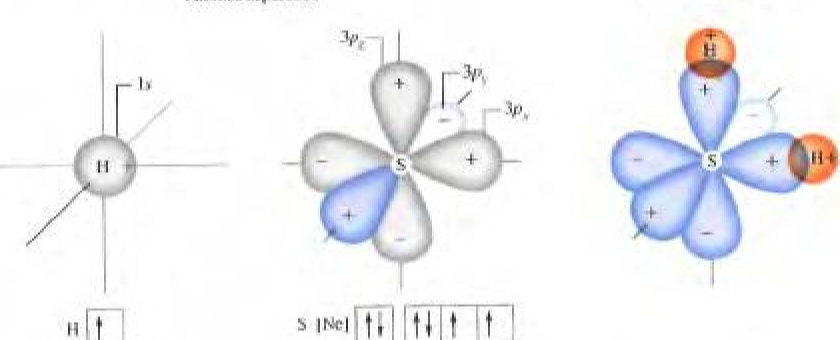
¿Está preguntándose...?

¿Por qué el solapamiento de orbitales conduce a un enlace químico?

El origen de esta estabilidad extra procede del solapamiento de dos orbitales cuyas funciones de onda están *en fase*, conduciendo a una interferencia constructiva de las funciones de onda entre los dos núcleos y aumentando la densidad electrónica entre ellos. La densidad electrónica reforzada, con carga negativa, atrae a los dos núcleos con carga positiva, lo que conduce a una energía menor que la de los dos átomos separados. Así, una densidad electrónica reforzada entre los dos núcleos produce el enlace químico. Más adelante, en este capítulo, se continuará hablando sobre la interacción entre orbitales.

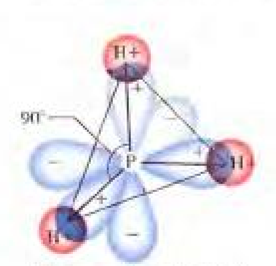
La Figura 12.2 muestra una representación del solapamiento de los orbitales atómicos implicado en la formación de los enlaces hidrógeno-azufre en el sulfuro de hidrógeno. Observe especialmente que el máximo solapamiento entre el orbital 1*s* de un átomo de H y un orbital 3*p* de un átomo de S tiene lugar a lo largo de una línea que une los centros de los átomos de H y S. Los dos orbitales 3*p* semillenos del azufre implicados en el solapamiento de orbitales en el H_2S, son perpendiculares entre sí, y el método de enlace de valencia sugiere un ángulo de enlace H—S—H de 90°. Este valor está de acuerdo con el ángulo observado de 92°.

Debido a que las energías de los orbitales atómicos dependen del tipo de orbital (*véase* la Figura 9.33), el método de enlace de valencia implica diferentes energías de enlace para los diferentes enlaces. Una aplicación cuantitativa del método de enlace de valencia muestra que el solapamiento 1*s*–1*s* en la molécula de H_2 da lugar a una energía de enlace mayor que el solapamiento 1*s*–3*p* en un enlace H — S en el H_2S. Las estructuras de Lewis H—O—H y H—S—H no proporcionan información sobre las energías de enlace.



▲ **FIGURA 12.2 El enlace en la molécula H_2S representado por el solapamiento de orbitales atómicos**
Los orbitales con un único electrón son grises. Los que tienen un par de electrones están coloreados. Para el S sólo se muestran los orbitales $3p$. Aquí, y en la mayor parte de los casos en este capítulo, incluso cuando se representa el signo de la función de onda (mediante signos + y −), describimos los orbitales p mediante las representaciones de densidad de probabilidad (*véase* la Figura 9.24b), en lugar de las funciones de los orbitales p (*véase* la Figura 9.24a). La formación del enlace se produce entre orbitales del mismo signo.

Orbitales enlazantes del átomo P



Enlaces covalentes formados

▲ **FIGURA 12.3**
El enlace y la estructura de la molécula PH_3. Ilustración del Ejemplo 12.1
Los orbitales con un único electrón son grises. Los que tienen un par de electrones están coloreados. Sólo se muestran los orbitales enlazantes. Los orbitales $1s$ de los tres átomos de H solapan con los tres orbitales $3p$ del átomo de P. Se indican los signos más y menos de cada orbital.

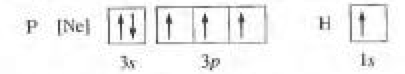
EJEMPLO 12.1

Descripción de una estructura molecular mediante el método de enlace de valencia. Describa la molécula de fosfina, PH_3, mediante el método de enlace de valencia.

Solución

A continuación se muestra un esquema en cuatro etapas para aplicar el método de enlace de valencia.

Etapa 1. Dibuje los diagramas de orbitales de la capa de valencia para los átomos separados.



Etapa 2. Represente los orbitales del átomo central (P) que están implicados en el solapamiento, es decir, los orbitales $3p$ semillenos (Figura 12.3).

Etapa 3. Complete la estructura colocando juntos los átomos enlazados y representando el solapamiento de orbitales.

Etapa 4. Describa la estructura. La molécula PH_3 tiene forma de *pirámide trigonal*. Los tres átomos de H se encuentran en el mismo plano. El átomo de P está situado en el vértice de una pirámide por encima del plano de los átomos de H y los tres ángulos de enlace H—P—H son de 90°.

(El valor experimental de los ángulos de enlace H—P—H es 93-94°).

Ejemplo práctico A: Utilice el método del enlace de valencia para describir el enlace y la geometría molecular prevista para el triioduro de nitrógeno, NI_3.

Ejemplo práctico B: Describa la geometría molecular del NH_3, utilizando primero el método RPECV y después utilizando el método del enlace de valencia. ¿En qué se diferencian las respuestas? ¿Qué método parece ser más adecuado en este caso? Justifique la respuesta.

12.3 Hibridación de los orbitales atómicos

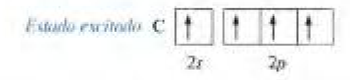
Si intentamos aplicar el método de enlace de valencia de la Sección 12.2 a un mayor número de moléculas, nos desilusionaremos enseguida. En la mayor parte de los casos las descripciones de la geometría molecular, basadas en un solapamiento sencillo de orbitales atómicos, no está de acuerdo con los valores observados. Por ejemplo, basándonos en la configuración electrónica de la capa de valencia correspondiente al *estado fundamental* del carbono

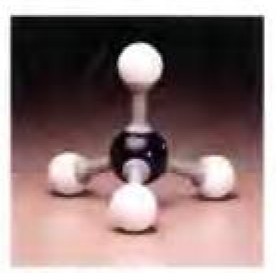
Estado fundamental C [↑↓] [↑][↑][ ]
2s 2p

▶ La palabra "estable" debe utilizarse con cuidado en química. Cuando decimos que la molécula es estable, queremos decir que la molécula es estable con respecto a los átomos separados. La palabra estable no debería utilizarse sin una referencia si hablamos de reactividad. Así, el metal sodio es estable (no reactivo), en un aceite mineral, pero no es estable (muy reactivo), en agua.

y utilizando sólo orbitales semillenos, se predice la existencia de una molécula con la fórmula CH_2 y un ángulo de enlace de 90°. La molécula CH_2 es estable, pero normalmente no se observa en el laboratorio. Es una molécula muy reactiva, observable solamente en ciertas condiciones especialmente diseñadas.

El hidrocarburo estable más sencillo, observado en condiciones normales de laboratorio es el metano, CH_4. Es una molécula estable, no reactiva, con una fórmula molecular consistente con lo esperado a partir de la regla del octete de la teoría de Lewis. Para obtener esta fórmula molecular por el método de enlace de valencia necesitaríamos un diagrama de orbitales para el carbono en el que hubiera *cuatro* electrones desapareados, de forma que el solapamiento de orbitales condujera a cuatro enlaces C—H. Para obtener este diagrama imagine que uno de los electrones 2*s* del átomo de carbono en su estado fundamental absorbe energía y es promocionado al orbital vacío 2*p*. La configuración electrónica resultante es la de un *estado excitado* que podemos representar como





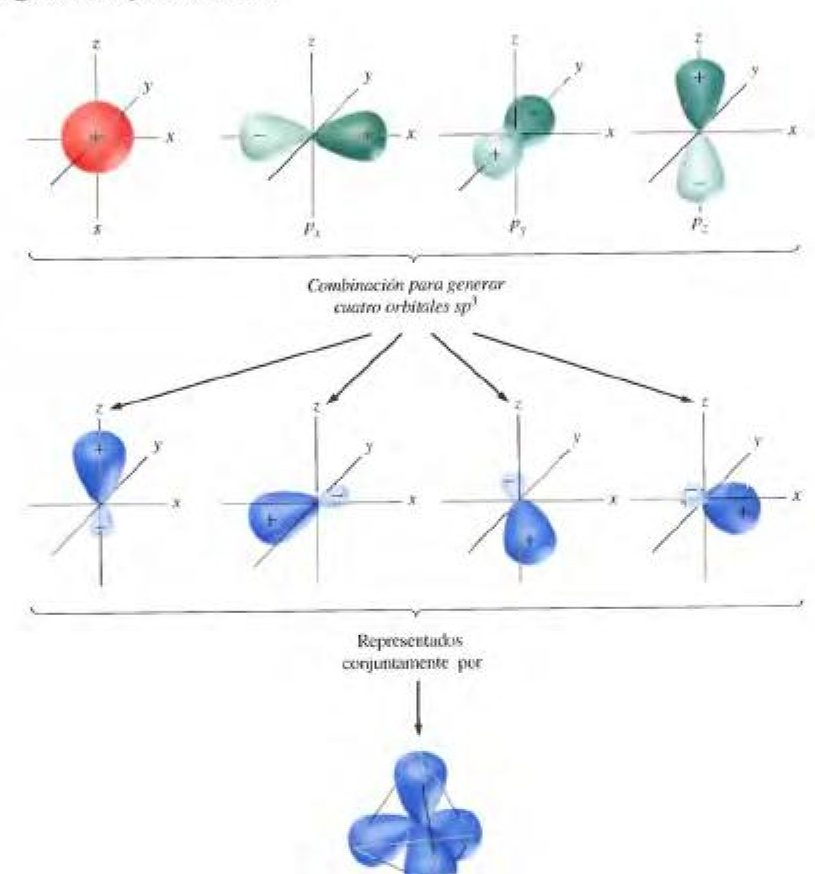
▲ FIGURA 12.4
Modelo de bolas y barras para la molécula de metano, CH_4
La molécula tiene estructura tetraédrica, y ángulos de enlace H—C—H de 109,5°.

La configuración electrónica de este estado excitado sugiere una molécula con tres enlaces C—H perpendiculares entre sí, basados en los orbitales 2*p* del átomo de C (ángulos de enlace de 90°). El cuarto enlace estaría dirigido en cualquier dirección que pudiera acomodar al cuarto átomo de H en la molécula. Sin embargo, esta descripción no está de acuerdo con los ángulos de enlace H—C—H determinados experimentalmente, todos ellos resultan ser de 109,5°, el mismo valor que predice la teoría RPECV (Figura 12.4). La predicción del enlace basada en la configuración electrónica del estado excitado no sirve para explicar los ángulos de enlace de la molécula de CH_4.

El problema no está en la teoría, sino en la forma con que hemos definido la situación. Hemos descrito los átomos *enlazados* como si tuvieran el mismo tipo de orbitales (*s*, *p*,...) que los átomos *aislados, no enlazados*. Esta suposición funcionó bastante bien para el H_2S y el PH_3, pero ¿por qué debemos esperar que estos orbitales atómicos puros sin modificar vayan a funcionar igualmente bien en todos los casos?

▶ La combinación algebraica de funciones de onda es de hecho, una combinación lineal de orbitales atómicos, es decir, simplemente adiciones o substracciones. Las combinaciones lineales resultantes son soluciones de la ecuación de Schrödinger de la molécula.

Una forma de resolver esta situación es modificando los orbitales atómicos de los átomos enlazados. Recuerde que los orbitales atómicos son expresiones matemáticas de las ondas electrónicas en un átomo. Necesitamos combinar algebraicamente las ecuaciones de onda del orbital 2*s* y los tres orbitales 2*p* del átomo de carbono para obtener un nuevo conjunto de cuatro orbitales idénticos. Estos nuevos orbitales están dirigidos en forma tetraédrica y tienen energías que son intermedias entre las de los orbitales 2*s* y 2*p*. Este proceso matemático de sustitución de los orbitales atómicos puros por orbitales atómicos redefinidos para los átomos enlazados se denomina **hibridación,** y los nuevos orbitales se denominan **orbitales híbridos.** La Figura 12.5 describe la hibridación de un orbital *s* y tres *p* en un nuevo conjunto de cuatro **orbitales híbridos sp^3**.



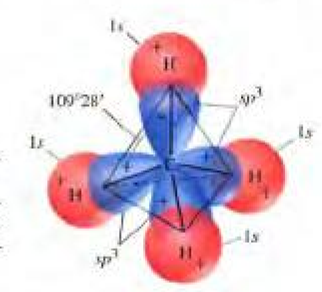
Animación sobre hibridación

▲ **FIGURA 12.5 El esquema de hibridación sp^3**

En un esquema de hibridación *el número de orbitales híbridos es igual al número total de orbitales atómicos que se combinan.* Los símbolos identifican el número y tipo de orbitales atómicos implicados. Así, sp^3 significa que se combinan *un* orbital *s* y *tres* orbitales *p*. Una representación adecuada de la hibridación sp^3 de los orbitales de la capa de valencia del carbono es

E, 2s ↑↓, 2p ↑ ↑ — → Hibridación → E, sp^3 ↑ ↑ ↑ ↑

En la Figura 12.6 se representan los orbitales híbridos sp^3 y la formación del enlace en el metano.



▶ **FIGURA 12.6**
El enlace y la estructura del CH_4
Los cuatro orbitales del carbono son orbitales híbridos sp^3 (violeta). Los de los átomos de hidrógeno son 1s (rojo). La estructura es tetraédrica, con los ángulos de enlace H—C—H de 109,5° (más exactamente, 109° 28').

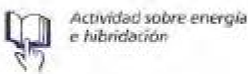
El objetivo de un esquema de hibridación es una racionalización "a posteriori" de la forma observada experimentalmente en una molécula. La hibridación no es un fenómeno físico real. No se puede observar el cambio en la distribución de carga electrónica de los orbitales atómicos a orbitales híbridos. Además, para algunos enlaces covalentes, el esquema de hibridación no funciona bien. Sin embargo, la idea de hibridación funciona muy bien para moléculas que contienen carbono y, por tanto ,se utiliza mucho en química orgánica.



¿Está preguntándose...?

¿Hasta qué punto son reales los orbitales híbridos?

¿Son una buena descripción del comportamiento de los electrones o son sólo un artificio inventado para apoyar una mala teoría? El hecho es que son tan reales como los orbitales del hidrógeno que hemos utilizado para describir los átomos multielectrónicos. Los orbitales híbridos son una forma apropiada de describir los movimientos relativos de los electrones en las moléculas. Los orbitales híbridos son muy útiles en las discusiones del enlace químico en moléculas poliatómicas.



El enlace en las moléculas H_2O y NH_3

La teoría RPECV aplicada a las moléculas de H_2O y NH_3 describe una geometría de grupos de electrones tetraédrica para *cuatro* grupos de electrones. Esto, a su vez, requiere un esquema de hibridación sp^3 para los átomos centrales en el H_2O y el NH_3. Este esquema sugiere ángulos de 109,5° para el enlace H—O—H en el agua y los enlaces H—N—H en el NH_3. Estos valores concuerdan bastante bien con los ángulos de enlace observados experimentalmente de 104,5° en el agua y 107° en el NH_3. Por ejemplo, podemos describir el enlace en el NH_3 en función del siguiente diagrama de orbitales de la capa de valencia para el nitrógeno.

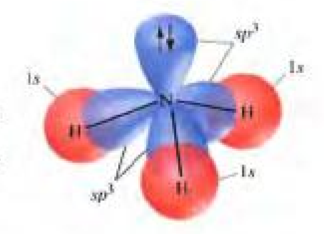
▶ Observe en este diagrama de orbitales que los orbitales híbridos pueden acomodar tanto a los pares de electrones solitarios como a los electrones enlazantes.



Debido a que uno de los orbitales sp^3 está ocupado por un par de electrones solitario, sólo los tres orbitales sp^3 semillenos están implicados en la formación del enlace. Esto sugiere la geometría molecular de pirámide trigonal representada en la Figura 12.7 de acuerdo con la teoría RPECV.

Aunque el esquema de hibridación sp^3 parece funcionar bien para el H_2O y el NH_3, hay evidencias, teórica y experimental (espectroscópica), que favorecen una descripción ba-

▶ FIGURA 12.7
Orbitales híbridos sp^3 y el enlace en la molécula NH_3
Un esquema de hibridación sp^3 da lugar a una geometría molecular en perfecto acuerdo con lo que se observa experimentalmente. La figura, excluyendo al orbital ocupado por un par de electrones solitarios, es una pirámide trigonal.



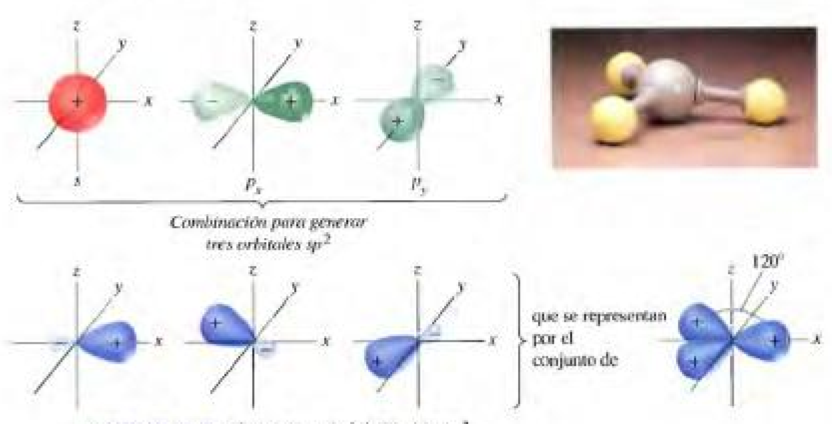
sada en orbitales *p sin hibridar* para los átomos centrales. El ángulo de enlace H—O—H y H—N—H esperado para los solapamientos de los orbitales 1*s* y 2*p* es de 90°, que no está de acuerdo con los ángulos de enlace observados. Una posible explicación es que, debido a que los enlaces O—H y N—H tienen un carácter iónico considerable, las repulsiones entre las cargas parciales positivas asociadas con los átomos de H fuerzan a los enlaces H—O—H y H—N—H a "abrirse" hasta valores mayores de 90°. Todavía no se ha establecido cómo describir mejor los orbitales de enlace en H_2O y NH_3 y esto subraya la dificultad de encontrar en ocasiones una única teoría que sea consistente con *todos* los datos experimentales disponibles.

Orbitales híbridos sp^2

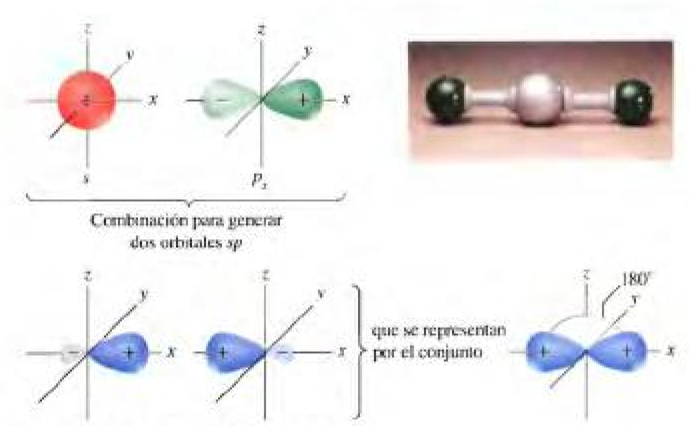
El átomo de boro del Grupo 13, vecino del carbono, tiene *cuatro* orbitales, pero sólo *tres* electrones en su capa de valencia. Para la mayor parte de los compuestos del boro el esquema de hibridación adecuado combina el orbital 2*s* y los *dos* 2*p* en *tres* **orbitales híbridos sp^2** y deja un orbital *p* sin hibridar. A continuación se muestran los diagramas de orbitales de la capa de valencia de este esquema de hibridación para el boro y un esquema aún más detallado se muestra en la Figura 12.8.

$$E \quad 2s\ \uparrow\downarrow \quad 2p\ \uparrow\ _\ _ \quad \xrightarrow{\text{Hibridación}} \quad E \quad 2p\ _ \quad sp^2\ \uparrow\ \uparrow\ \uparrow$$

El esquema de hibridación sp^2 corresponde a la geometría de grupos de electrones trigonal plana y ángulos de enlace de 120°, como en el BF_3.



▲ FIGURA 12.8 **El esquema de hibridación sp^2**

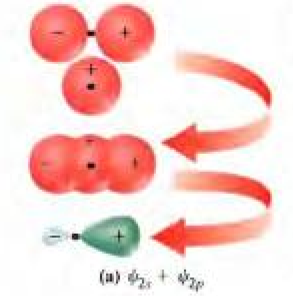


▲ FIGURA 12.9 **El esquema de hibridación *sp***

Orbitales híbridos *sp*

El átomo de berilio del Grupo 2, vecino del boro, tiene *cuatro* orbitales y sólo *dos* electrones en la capa de valencia. En el esquema de hibridación que describe mejor algunos compuestos *gaseosos* de berilio, el orbital 2*s* y *un* orbital 2*p* del berilio están hibridados en *dos* **orbitales híbridos *sp*** y los dos orbitales 2*p* restantes se quedan sin hibridar. A continuación se muestra el diagrama de orbitales de la capa de valencia del berilio en este esquema de hibridación, y en la Figura 12.9 se muestra un esquema aún más detallado.



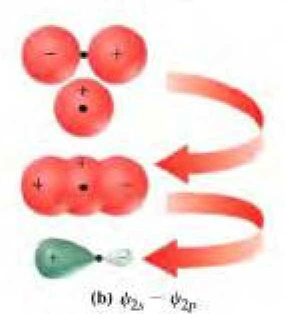

(a) $\psi_{2s} + \psi_{2p}$

El esquema de hibridación *sp* corresponde a una geometría lineal de grupos de electrones y un ángulo de 180°, como en el $BeCl_2$(g).

¿Está preguntándose...?

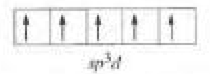
¿Cómo se mezclan los orbitales atómicos para formar un orbital híbrido?

Un orbital atómico híbrido es el resultado de una combinación matemática, adición y sustracción matemática, de las funciones que describen dos o más orbitales atómicos. Cuando se suman las funciones algebraicas que representan los orbitales *s* y *p*, se obtiene una nueva función que es un híbrido *sp*. Cuando se restan estas mismas funciones algebraicas se obtiene otra nueva función, un segundo híbrido *sp*. El proceso de hibridación se muestra en la Figura 12.10, donde vemos la influencia del signo del orbital *p* cuando se suman los orbitales *s* y *p*. La fase negativa del orbital *p* anula parte del orbital *s* positivo. Esto conduce al orbital con forma de gota de lágrima apuntando en la dirección del lóbulo positivo. Como se muestra en la Figura 12.10, la sustracción de los dos orbitales invierte esta situación. Las dos formas de combinar un orbital *s* y uno *p* generan dos orbitales híbridos equivalentes *sp*, uno de los cuales tiene mayor amplitud (densidad electrónica si la elevamos al cuadrado), separados por 180°. Un procedimiento similar se utiliza para obtener los tres orbitales híbridos sp^2 y los cuatro sp^3, aunque las combinaciones de orbitales son más complicadas.

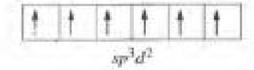

(b) $\psi_{2s} - \psi_{2p}$

▲ FIGURA 12.10
La formación de un orbital híbrido *sp*
Aquí se están representados los orbitales *p* y *s* y no las densidades de probabilidad.

Orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2. Para describir los esquemas de hibridación correspondientes a las geometrías de los grupos con 5 y 6 electrones, según la teoría RPECV, se necesita recurrir a otras subcapas además de *s* y *p* de la capa de valencia, y esto implica normalmente incluir contribuciones de los orbitales *d*. Podemos obtener los *cinco* orbitales semillenos del fósforo para explicar los cinco enlaces P—Cl en el PCl_5 y su geometría molecular de bipirámide trigonal mediante la hibridación de un orbital *s*, tres *p* y uno *d* de la capa de valencia en *cinco* **orbitales híbridos sp^3d**.



Podemos obtener los *seis* orbitales semillenos de azufre para explicar los seis enlaces S—F en el SF_6 y su geometría molecular octaédrica mediante la hibridación de un orbital *s*, tres *p* y dos *d* de la capa de valencia en *seis* **orbitales híbridos sp^3d^2**.



En la Figura 12.11 se describen los orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2 y dos de las geometrías moleculares donde se pueden encontrar.

Previamente se ha establecido que la hibridación no es un fenómeno real, sino una racionalización "a posteriori" de un resultado experimental. Quizás la mejor ilustración de este aspecto es el tema de los orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2. Al discutir el concepto de la capa de valencia expandida en el Capítulo 11, observamos que la expansión de la capa de

(a) Orbitales sp^3d — Estructura de bipirámide trigonal

(b) Orbitales sp^3d^2 — Estructura octaédrica

▲ **FIGURA 12.11 Orbitales híbridos sp^3d y sp^3d^2**

valencia parece necesitar los electrones *d* en los esquemas de enlace, pero recientes consideraciones teóricas aportan serias dudas a la participación de los electrones *d*. Por supuesto, la misma duda se extiende a la utilización de los orbitales *d* en los esquemas de hibridadción.

A pesar de la dificultad de los esquemas de hibridación que implican orbitales *d*, los esquemas de hibridación *sp*, sp^2 y sp^3, está bien establecido y se encuentra con frecuencia, particularmente entre los elementos del segundo período.

Orbitales híbridos y teoría de repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (RPECV)

En la sección anterior, utilizamos la geometría experimental o la geometría prevista por la teoría RPECV para ayudarnos a decidir el esquema de hibridación apropiado para el átomo central. El concepto de hibridación surgió antes de la formulación de la teoría RPECV como la utilizamos en el Capítulo 11. En 1931, Linus Pauling introdujo el concepto de hibridación de los orbitales para justificar las geometrías conocidas de CH_4, H_2O y NH_3. En 1940, N.V. Sidgwick y H.E. Powell sugirieron por primera vez que la geometría molecular estaba determinada por la ordenación de pares de electrones de la capa de valencia, y a continuación esta sugerencia fue desarrollada en un conjunto de reglas conocidas como RPECV por Ronald Gillespie y Ronald Nyholm en 1957. La ventaja de esta teoría es su capacidad predictiva, basada en las estructuras de Lewis, mientras que los esquemas de hibridación, como se han descrito aquí, requieren un conocimiento previo de la geometría molecular. Entonces, ¿cómo procederemos para describir el enlace en las moléculas? Podemos elegir el esquema de hibridación probable para el átomo central en una estructura por el método de enlace de valencia, de la siguiente manera:

- escribir una estructura de Lewis aceptable para la especie de interés;
- utilizar la teoría RPECV para predecir la geometría probable de grupos de electrones del átomo central;
- seleccionar el esquema de hibridación correspondiente a la geometría de grupos de electrones.

Como se sugiere en la Tabla 12.1, el esquema de hibridación adoptado para el átomo central debe ser el que produce el mismo número de orbitales híbridos que grupos de electrones hay en la capa de valencia, y en la misma orientación geométrica. Así, el esquema de hibridación sp^3 para el átomo central predice que cuatro orbitales híbridos se distribuyen de forma tetraédrica. Esto sucede en las estructuras moleculares que son tetraédricas, trigonal-piramidales, o angulares, dependiendo del número de orbitales híbridos implicados en el solapamiento de orbitales y del número de los que contienen pares de electrones solitarios, correspondiendo a las notaciones AX_4, AX_3E, y AX_2E_2, respectivamente.

TABLA 12.1 Algunos orbitales híbridos y sus geometrías

Orbitales híbridos	Geometría	Ejemplo
sp	Lineal	$BeCl_2$
sp^2	Trigonal plana	BF_3
sp^3	Tetraédrica	CH_4
sp^3d	Bipirámide trigonal	PCl_5
sp^3d^2	Octaédrica	SF_6

Los esquemas de hibridación con orbitales *s* y *p* son especialmente importantes en los compuestos orgánicos, cuyos principales elementos son C, O y N además de H. En la próxima sección consideraremos algunas aplicaciones importantes en la química orgánica.

EJEMPLO 12.2

Propuesta de un esquema de hibridación para justificar la fórmula de una molécula. Determine la forma de la molécula XeF_4 y haga un esquema de hibridación consistente con esta predicción.

Solución

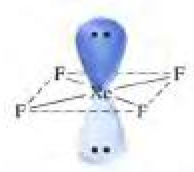
Vamos a utilizar la siguiente estrategia, dividida en cuatro partes.

1. *Escriba una estructura de Lewis aceptable.* La estructura de Lewis que escribamos debe considerar 36 electrones de valencia, *ocho* del átomo de Xe y *siete* de cada uno de los *cuatro* átomos de F. Para colocar tantos electrones en una estructura de Lewis, debemos ampliar la capa de valencia del átomo de Xe para acomodar 12 electrones. La estructura de Lewis es

:F:
|
:F—Xe—F:
|
:F:

2. *Utilice la teoría RPECV para establecer la geometría de grupos de electrones del átomo central.* A partir de la estructura de Lewis, vemos que hay *seis* grupos de electrones alrededor del átomo de Xe. Cuatro grupos de electrones son pares de electrones de enlace y dos son pares solitarios. La geometría de grupos de electrones para *seis* grupos de electrones es *octaédrica*.

3. *Describa la geometría molecular.* La notación RPECV para XeF_4 es AX_4E_2 y la geometría molecular es *plano-cuadrado* (*véase* la Tabla 11.1). Los cuatro pares de electrones de enlace están dirigidos hacia los vértices de un cuadrado, y los pares de electrones solitarios se encuentran por encima y por debajo del plano de los átomos de Xe y F, como se muestra a continuación.



4. *Seleccione un esquema de hibridación que corresponda a la predicción de la teoría RPECV.* El único esquema de hibridación consistente con una distribución octaédrica de *seis* grupos de electrones es sp^3d^2. El diagrama de orbitales para este esquema muestra claramente que *cuatro* de los ocho electrones de valencia del átomo central Xe ocupan de forma individual cuatro de los orbitales sp^3d^2. Los *cuatro* electrones de valencia restantes del átomo ocupan los dos orbitales restantes sp^3d^2 como pares solitarios. Estos son los pares de electrones solitarios situados por encima y por debajo del plano de los átomos de Xe y F en el esquema anterior.

Capa de valencia del atómo Xe [↑↓][↑↓][↑][↑][↑][↑]
sp^3d^2

Ejemplo práctico A: Describa la geometría molecular y proponga un esquema de hibridación aceptable para el átomo central en el ion Cl_2F^+.

Ejemplo práctico B: Describa la geometría molecular y proponga un esquema de hibridación aceptable para el átomo central en el ion BrF_4^+.



¿Está preguntándose...?

¿Qué método utilizar para describir la forma geométrica de una molécula, el método RPECV (Sección 11.7) o el método de enlace de valencia?

No hay un método "correcto" para describir las estructuras moleculares. La única información correcta es la evidencia experimental a partir de la que se establece la estructura. Una vez que se dispone de la evidencia experimental puede ser más fácil racionalizar esta evidencia por un método u otro. Para la molécula de H_2S, el método de enlace de valencia, que sugiere un ángulo de enlace de 90°, parece explicar mejor el ángulo observado de 92° que la de la teoría RPECV. Para la estructura de Lewis, H—S̈—H, la teoría RPECV predice una geometría de grupos de electrones tetraédrica, que a su vez sugiere un ángulo de enlace tetraédrico, es decir, 109,5°. Sin embargo, cuando se modifica esta predicción inicial RPECV al considerar las repulsiones par solitario/par solitario y par solitario/par enlazante (*véase* la Sección 11.7), el ángulo de enlace previsto es menor de 109,5°.

La teoría RPECV da resultados razonablemente buenos en la mayor parte de los casos. A menos que se disponga de información específica que sugiera otra cosa, la teoría RPECV sigue siendo una buena elección para describir la forma molecular. Es importante recordar que, en ambos casos, simplemente existen modelos que utilizamos para racionalizar la forma y el enlace en moléculas poliatómicas, y como tal debería analizarse con ojo crítico y siempre manteniendo los resultados experimentales como referencia.

RECUERDE ▶ que el método RPECV utiliza datos empíricos para dar una geometría molecular aproximada, mientras que el método de enlace de valencia relaciona los orbitales utilizados en el enlace basándose en una geometría determinada.

12.4 Enlaces covalentes múltiples

En esta sección veremos que cuando los enlaces múltiples se describen por el método de enlace de valencia, se producen dos tipos diferentes de solapamiento de orbitales. En esta discusión utilizaremos como ejemplos específicos el enlace doble carbono-carbono en el etileno, C_2H_4, y el enlace triple carbono-carbono en el acetileno, C_2H_2.

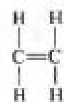




Modelo para la molécula de C_2H_4

El enlace en el C_2H_4

El etileno tiene un enlace doble carbono-carbono en su estructura de Lewis.



El etileno es una molécula *plana* con ángulos de enlace H—C—H y H—C—C de 120°. La teoría RPECV trata cada átomo de C como si estuviera rodeado por *tres* grupos de electrones en una ordenación trigonal-plana. Esta teoría *no* indica que los dos grupos —CH_2 sean coplanares, pero como veremos, la teoría de enlace de valencia sí lo hace.

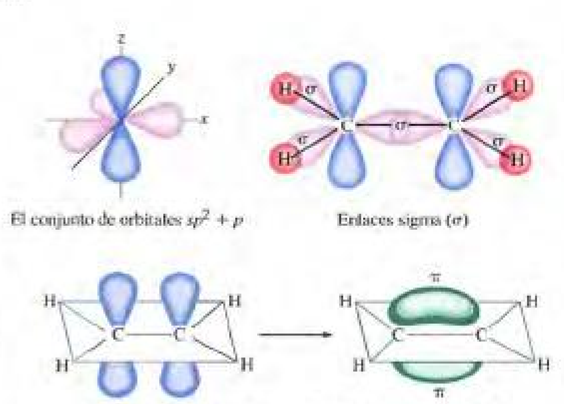
El esquema de hibridación que produce un conjunto de orbitales híbridos con una orientación trigonal-plana es el sp^2. Los diagramas de orbitales de la capa de valencia del carbono para este esquema son



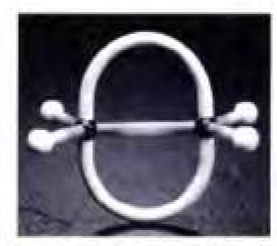
El conjunto de orbitales $sp^2 + p$ está representado en la Figura 12.12. Uno de los enlaces entre los átomos de carbono resulta del solapamiento de los orbitales híbridos sp^2 de ambos átomos. Este solapamiento tiene lugar a lo largo de la línea que une los núcleos



Actividad sobre la formación del enlace múltiple



► **FIGURA 12.12**
Enlaces sigma (σ) y pi (π) en la molécula C_2H_4
Los orbitales morado rojizo son orbitales híbridos sp^2 y los orbitales azules son orbitales $2p$. Los orbitales híbridos sp^2 solapan a lo largo de una línea que une los átomos enlazados, formando un enlace σ. Los orbitales $2p$ solapan lateralmente y forman un enlace π.



▲ **FIGURA 12.13**
Modelo de bolas y barras para el etileno, C_2H_4
Los ángulos de enlace H—C—H y C—C—H son de 120°. Este modelo también distingue entre el enlace σ entre los átomos de C (el tubo recto de plástico) y el enlace π que se extiende por encima y por debajo del plano de la molécula. El enlace π representado por los "arcos" de plástico blanco está algo distorsionado, pero el modelo comunica la idea de que el enlace π posee una densidad de carga electrónica alta por encima y por debajo del plano de la molécula.

de los dos átomos. Los orbitales que solapan de esta manera frontal, forman un **enlace sigma, enlace σ**. La Figura 12.12 muestra que un segundo enlace entre los átomos de C procede del solapamiento de orbitales p sin hibridar. En este enlace hay una región de alta densidad de carga electrónica por encima y por debajo del plano de los átomos de carbono e hidrógeno. El enlace producido por este solapamiento lateral de dos orbitales paralelos se denomina **enlace pi, enlace π**.

El enlace en el etileno está representado mediante el modelo de bolas y barras en la Figura 12.13. Este modelo ayuda a comprender que

- La fórmula de una molécula está determinada sólamente por los orbitales que forman enlaces σ (el esqueleto de enlaces σ).
- La rotación sobre el doble enlace está muy restringida. En el modelo de bolas y barras podríamos fácilmente torcer y rotar los átomos de H terminales en torno a los enlaces σ que los unen a un átomo de C. Sin embargo, al torcer un grupo —CH_2 fuera del plano del otro reduciríamos el solapamiento de los orbitales p y debilitaríamos el enlace π. El doble enlace es rígido y la molécula C_2H_4 es plana.

Además, respecto a los enlaces múltiples carbono-carbono, el enlace σ implica un solapamiento mayor que el enlace π. Como resultado, un doble enlace carbono-carbono (σ + π) es más fuerte que un enlace simple (σ), pero no dos veces más fuerte. (De la Tabla 11.3, C—C, 347 kJ/mol; C═C, 611 kJ/mol; C≡C, 837 kJ/mol.)

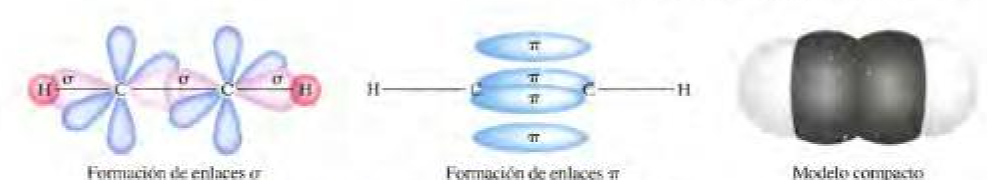
El enlace en el C_2H_2

El enlace en el acetileno, C_2H_2, es semejante al de C_2H_4 pero con las siguientes diferencias: la estructura de Lewis del C_2H_2 se caracteriza por un enlace covalente triple, H—C≡C—H. La molécula es *lineal*, como se deduce de los datos experimentales y de la teoría RPECV. El esquema de hibridación que produce orbitales híbridos con una orientación lineal es sp. Los diagramas de orbitales de la capa de valencia que representan la hibridación sp son

E: $2p$ ↑ ↑ __ ; $2s$ ↑↓ — Hibridación → E: $2p$ ↑ ↑ ; sp ↑ ↑

En el enlace triple de la molécula C_2H_2, uno de los enlaces carbono-carbono es un enlace σ y *dos* son enlaces π, como se indica en la Figura 12.14.

RECUERDE
que en un enlace múltiple, sólo uno de los enlaces es un enlace σ (los otros son enlaces π), un enlace π en un enlace doble y dos en un enlace triple. ►



▲ FIGURA 12.14 **Enlaces sigma (σ) y pi (π) en la molécula de C_2H_2**
El esqueleto de enlaces σ une los átomos H—C—C—H a través de orbitales 1*s* de los átomos de H y orbitales *sp* de los átomos de C. Hay dos enlaces π. Cada enlace π consta de dos segmentos paralelos con forma de cigarro puro. Los cuatro segmentos que se muestran se fusionan formando una corona cilíndrica con el enlace σ carbono-carbono como eje.

EJEMPLO 12.3

Propuesta de esquemas de hibridación que implican enlaces σ y π. El gas formaldehído, H_2CO, se utiliza en la fabricación de plásticos; en disolución acuosa es el conocido conservante biológico denominado formol. Describa la geometría molecular y el esquema de enlace para la molécula de H_2CO.

Solución

1. *Escriba la estructura de Lewis.* C es el átomo central y H y O son los átomos terminales. El número total de electrones de valencia es 12. Observe que esta estructura requiere un doble enlace carbono-oxígeno.

```
    H
    |   ..
H—C═O:
```

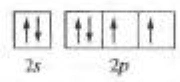
2. *Determine la geometría de los grupos de electrones del átomo central.* El esqueleto de enlaces σ se basa en la existencia de tres grupos de electrones alrededor del átomo de C central. La teoría RPECV basándose en la distribución de tres grupos de electrones, sugiere una molécula trigonal-plana con ángulos de enlace de 120°.

3. *Identifique el esquema de hibridación que origina la geometría de los grupos de electrones.* Una orientación trigonal plana de orbitales se asocia con orbitales híbridos sp^2.

4. *Identifique los orbitales del átomo central implicados en el solapamiento de orbitales.* La hibridación del átomo de C produce el conjunto de orbitales $sp^2 + p$, como en el C_2H_4. Dos de los orbitales híbridos sp^2 se utilizan para formar enlaces σ con los átomos de H. Los orbitales híbridos sp^2 restantes se utilizan para formar un enlace σ con el oxígeno. El orbital *p* no hibridado del átomo de C se utiliza para formar un enlace π con el O.

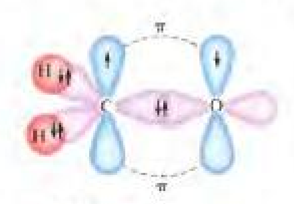
Capa de valencia del átomo C: [↑ | ↑ | ↑] [↑]
sp^2 $2p$

5. *Dibuje un esquema de los orbitales enlazantes del átomo central y los átomos terminales.* Los átomos de H tienen solamente orbitales 1*s* disponibles para el enlace. Para el oxígeno podemos utilizar un orbital 2*p* semilleno para el solapamiento frontal en el enlace σ al carbono y un orbital 2*p* semilleno para participar en el solapamiento lateral que conduce a un enlace π. Es decir, el diagrama de orbitales de la capa de valencia que podemos utilizar para el oxígeno es



▶ Ahora vemos porqué la teoría RPECV trata al enlace múltiple como un sólo grupo de electrones. El número de grupos de electrones alrededor del átomo central es igual al número de enlaces σ en el esqueleto de enlaces σ.

▶ Como uno de los propósitos principales de la hibridación de orbitales es describir la geometría molecular (por ejemplo, ángulos de enlace), generalmente aplicamos los esquemas de hibridación solamente a los átomos centrales, aunque también puede utilizarse la hibridación de los átomos terminales (excepto el H).



▲ **FIGURA 12.15**
El enlace y la estructura de la molécula de H_2CO. Ilustración del Ejemplo 12.3
El átomo de C utiliza el conjunto de orbitales $sp^2 + p$, el átomo de H los orbitales $1s$, y el átomo de O dos orbitales $2p$ semillenos. Para simplificar, sólo se muestran los orbitales enlazantes de las capas de valencia.

La Figura 12.15 muestra un esquema tridimensional que representa el enlace y la estructura de la molécula de formaldehído.

Ejemplo práctico A: Describa un esquema aceptable de enlace y la geometría molecular del dimetiléter, CH_3OCH_3.

Ejemplo práctico B: El ácido acético es el componente ácido del vinagre y su fórmula es CH_3COOH. Describa la geometría molecular y el esquema de enlace para esta molécula.

Dibujar los esquemas tridimensionales para mostrar el solapamiento de orbitales como en la Figura 12.15 no es fácil. En la Figura 12.16 se muestra una representación más sencilla en dos dimensiones para el esquema de enlace del formaldehído. Los enlaces entre los átomos se representan por líneas rectas, llevan la etiqueta σ o π, y se indican los orbitales que solapan.

π: C(2p)—O(2p)
σ: H(1s)—C(sp²) 120° C=O
120°
σ: C(sp²)—O(2p)

► **FIGURA 12.16**
Representación esquemática del enlace en la molécula de H_2CO

Para describir un esquema de enlace, hemos insistido en que la primera etapa es dibujar la estructura de Lewis. A veces, el punto de partida es una descripción de la especie obtenida *experimentalmente*. El Ejemplo 12.4 ilustra un caso de este tipo.

EJEMPLO 12.4

Selección de un esquema de hibridación y de enlace con ayuda de los datos experimentales. El ácido fórmico, HCOOH, es una sustancia irritante que producen las hormigas cuando pican (en latín *formica, hormiga*). A continuación se da una fórmula estructural con ángulos de enlace. Proponga un esquema de hibridación y de enlace consistente con esta estructura.

124°, 108°, 118° (H—C(=O)—O—H)

Solución

El ángulo de enlace H—C—O de la izquierda es de 118°, que es muy próximo al ángulo de 120° para la distribución trigonal-plana de tres grupos de electrones. Esto requiere una hibridación sp^2 para el átomo de C. El ángulo de enlace O—C—O de 124° también está próximo al ángulo de 120° esperado para la hibridación sp^2. El ángulo de enlace C—O—H es 108°, próximo al ángulo tetraédrico, 109,5°. El átomo de O de la derecha utiliza una hibridación sp^3. Los cuatro enlaces σ y un enlace π, y los solapamientos de orbitales correspondientes, se indican en la Figura 12.17.

σ: C(sp²)—O(2p)
π: C(2p)—O(2p)
σ: C(sp²)—H(1s)
σ: C(sp²)—O(sp³)
σ: O(sp³)—H(1s)

▲ **FIGURA 12.17**
Enlace y estructura de la molécula de HCOOH. Ilustración del Ejemplo 12.4

Ejemplo práctico A: El acetonitrilo es un disolvente industrial. Proponga un esquema de hibridación y de enlace consistente con su estructura:

$$H_3C—C\equiv N$$

Ejemplo práctico B: A partir de una referencia bibliográfica sobre estructuras moleculares, se han tomado los siguientes datos para el monóxido de dinitrógeno (óxido nitroso), N_2O: longitudes de enlace: N—N = 113 pm; N—O = 119 pm; ángulo de enlace: 180°. Demuestre que la estructura de Lewis de N_2O es un híbrido de resonancia de dos estructuras, y describa la posible hibridación y enlace de cada una de ellas.

12.5 Teoría de orbitales moleculares

Las estructuras de Lewis, la teoría RPECV y el método de enlace de valencia forman una poderosa combinación para describir el enlace covalente y las estructuras moleculares. Los resultados son satisfactorios para la mayor parte de nuestros propósitos. Sin embargo, a veces, los químicos necesitan una mayor comprensión de las estructuras y las propiedades de lo que estos métodos proporcionan. Por ejemplo, ninguno de estos métodos proporciona una explicación de los espectros electrónicos de las moléculas, del paramagnetismo del oxígeno o de la estabilidad de la especie H_2^+. Para responder a estas cuestiones necesitamos describir el enlace químico mediante un método diferente.

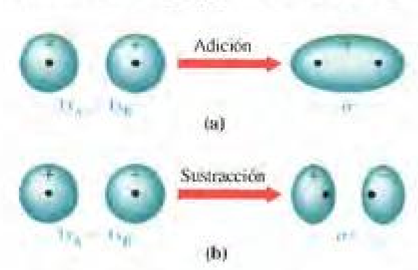
Este método, llamado **teoría de orbitales moleculares,** empieza con una descripción sencilla de las moléculas, pero rápidamente resulta complejo en los detalles. Aquí sólo podemos dar una visión general. La teoría asigna los electrones de una molécula a una serie de orbitales que pertenecen a la molécula completa, que son los llamados orbitales moleculares. Del mismo modo que los orbitales atómicos, los orbitales moleculares son funciones *matemáticas,* y se pueden relacionar con la probabilidad de encontrar a los electrones en ciertas regiones de una molécula. Como sucede también con los orbitales atómicos, un orbital molecular sólo puede contener dos electrones, y estos electrones deben tener espines opuestos.

Al comienzo de este capítulo, se describió la aproximación de dos átomos de H para formar un enlace químico (*véase* la Figura 12.1). ¿Qué les sucede a los orbitales atómicos cuando los dos átomos de H se unen para formar un enlace químico? Cuando los átomos se aproximan, las dos funciones de onda 1*s* se combinan e interfieren de forma constructiva o destructiva. La interferencia constructiva corresponde a la adición de las dos funciones matemáticas (el signo positivo significa las ondas en fase). La interferencia destructiva corresponde a la sustracción de dos funciones matemáticas (el signo negativo significa que las ondas no están en fase). Estos dos tipos de combinación se muestran en la Figura 12.18.

¿Cómo interpretamos estos dos diferentes tipos de combinación de funciones de onda? La interferencia constructiva (adición) de las dos funciones de onda conduce a una mayor probabilidad de encontrar el electrón entre los núcleos. El aumento de densidad de carga electrónica entre los núcleos hace que se atraigan más entre sí, formando un enlace químico. La probabilidad electrónica o densidad de carga electrónica en el orbital σ_{1s}, es $(1s_A + 1s_B)^2$, el cuadrado de la nueva función $(1s_A + 1s_B)$, donde $1s_A$ y $1s_B$ son los dos orbitales 1*s* de los dos átomos de H. El cuadrado es $1s_A^2 + 1s_B^2$ *más* el término extra $2 \times 1s_A 1s_B$ que es la densidad de carga extra entre los núcleos.

El resultado de esta interferencia constructiva es un **orbital molecular enlazante** porque produce una densidad de carga electrónica alta entre los núcleos. Una densidad de carga electrónica alta entre los núcleos atómicos reduce las repulsiones entre los núcleos con carga positiva y ocasiona un enlace fuerte. Este orbital molecular enlazante, designado σ_{1s} tiene una energía menor que los orbitales atómicos 1*s*.

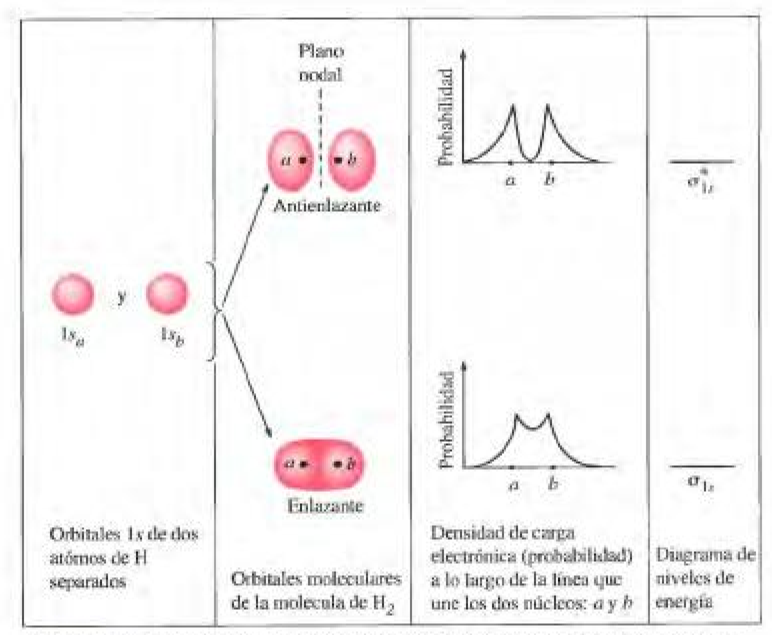
El orbital molecular formado por la sustracción de los dos orbitales 1*s* conduce a una probabilidad electrónica reducida entre los núcleos. Esto produce un **orbital molecular antienlazante** porque produce una densidad electrónica muy baja entre los núcleos. La



▶ FIGURA 12.18

Formación de orbitales enlazantes y antienlazantes

(a) La adición de dos orbitales 1*s* para formar un orbital molecular σ_{1s}. Este orbital produce densidad electrónica entre los núcleos, dando lugar a un enlace químico. **(b)** La sustracción de dos orbitales 1*s* para formar un orbital antienlazante σ^*_{1s}. Este orbital tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear, como todos los orbitales antienlazantes.



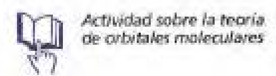
▲ **FIGURA 12.19 La interacción de dos átomos de hidrógeno según la teoría molecular**
La energía del orbital molecular enlazante σ_{1s} es más baja, y la del orbital molecular antienlazante σ^*_{1s} más alta que las energías de los orbitales atómicos 1*s*. La densidad de carga electrónica en un orbital molecular enlazante es alta en la región internuclear. En un orbital antienlazante es alta en las zonas de la molécula alejadas de la región internuclear.

probabilidad electrónica o densidad de carga electrónica en el orbital σ^*_{1s} es $(1s_A - 1s_B)^2$, el cuadrado de la nueva función $(1s_A - 1s_B)$, donde $1s_A$ y $1s_B$ son los orbitales 1*s* de los dos átomos de H. El cuadrado es $1s_A^2 + 1s_B^2$ *menos* el término extra $2 \times 1s_A\ 1s_B$, que es la pérdida de densidad de carga entre los núcleos. Observe que $-2 \times 1s_A\ 1s_B$ aquí, contrarresta exactamente la densidad extra $(+2 \times 1s_A\ 1s_B)$ en el orbital molecular formado por adición de las funciones atómicas.

Con una densidad de carga baja entre los núcleos atómicos, los núcleos no están apantallados entre sí, produciéndose fuertes repulsiones y el enlace se debilita, de ahí el término antienlazante. Este orbital molecular antienlazante, designado σ^*_{1s} posee una energía mayor que la de los orbitales atómicos 1*s*.

La combinación de dos orbitales 1*s* de átomos de H en dos orbitales moleculares en una molécula H_2 se resume en la Figura 12.19.

Ideas básicas en relación con los orbitales moleculares



A continuación se muestran algunas ideas útiles sobre los orbitales moleculares y la forma de asignar los electrones a dichos orbitales.

1. El número de orbitales moleculares (OM) que se forman es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Cuando dos orbitales atómicos se combinan, se forman dos orbitales moleculares, uno de los cuales es un OM *enlazante* con una energía *menor* que la de los orbitales atómicos. El otro es un OM *antienlazante* con una energía *mayor*.

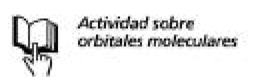
3. En la configuración del estado fundamental, los electrones se colocan en los OM disponibles de energía más baja.
4. El número máximo de electrones en un OM dado es dos (principio de exclusión de Pauli).
5. En la configuración del estado fundamental los electrones se colocan en los OM de idéntica energía de forma *individual* antes de emparejarse (regla de Hund).

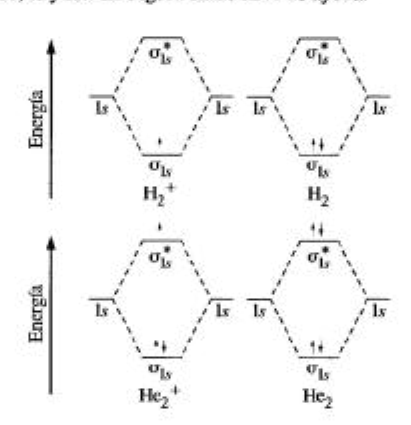
Si una especie molecular es estable, tiene más electrones en orbitales enlazantes que en antienlazantes. Por ejemplo, si el exceso de electrones enlazantes sobre los antienlazantes es *dos*, corresponde a un enlace covalente *simple* en la teoría de Lewis. En la teoría de orbitales moleculares, se dice que el orden de enlace es 1. **Orden de enlace** es la mitad de la diferencia entre el número de electrones (e^-) enlazantes y antienlazantes, es decir,

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\text{n.° de } e^- \text{ en OM enlazantes} - \text{n.° de } e^- \text{ en OM antienlazantes}}{2} \quad (12.1)$$

Moléculas diatómicas de los elementos del primer período

Vamos a utilizar las ideas que se acaban de indicar para describir algunas especies moleculares de los elementos del primer período, H y He. La Figura 12.20 sirve de ayuda.





▶ **FIGURA 12.20**
Diagramas de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas e iones de los elementos del primer período
Los niveles de energía $1s$ de los átomos separados se muestran a la izquierda y la derecha de cada diagrama. Los segmentos en el centro representan los niveles de energía de los orbitales moleculares, siendo más bajos que los niveles $1s$ para σ_{1s} y más altos para σ^*_{1s}.

H_2^+. Esta especie tiene un único electrón. Este electrón se coloca en el orbital σ_{1s}, que es un orbital molecular enlazante. Con la Ecuación (12.1) vemos que el orden de enlace es $(1 - 0)/2 = \frac{1}{2}$. Esto es equivalente a un electrón o "*medio*" enlace, un tipo de enlace que no se puede describir fácilmente con la teoría de Lewis.

H_2. Esta molécula tiene dos electrones, ambos en el orbital σ_{1s}. El orden de enlace es $(2 - 0)/2 = 1$. Con la teoría de Lewis y el método de enlace de valencia describimos el enlace en la molécula de H_2 como un enlace covalente simple.

He_2^+. Este ion tiene tres electrones. Dos electrones están en el orbital σ_{1s} y uno en el orbital σ^*_{1s}. Esta especie existe en forma de ion estable con un orden de enlace de $(2 - 1)/2 = \frac{1}{2}$.

He_2. Dos electrones están en el orbital σ_{1s} y dos en el σ^*_{1s}. El orden de enlace es $(2 - 2)/2 = 0$. No se forma enlace. La molécula He_2 no es una especie estable.

EJEMPLO 12.5

Relación entre energía de enlace y orden de enlace. La energía de enlace del H_2 es 436 kJ/mol. Estime las energías de enlace del H_2^+ y He_2^+.

Solución

El orden de enlace en H_2 es 1, equivalente a un enlace simple. En H_2^+ y He_2^+ el orden de enlace es $\frac{1}{2}$. Se podría esperar que las energías de enlace de estas dos especies fueran aproximadamente la mitad que la de H_2, aproximadamente 220 kJ/mol. (Valores reales: H_2^+, 255 kJ/mol; He_2^+, 251 kJ/mol.)

Ejemplo práctico A: La energía de enlace de Li_2 es 106 kJ/mol. Estime la energía de enlace de Li_2^+.

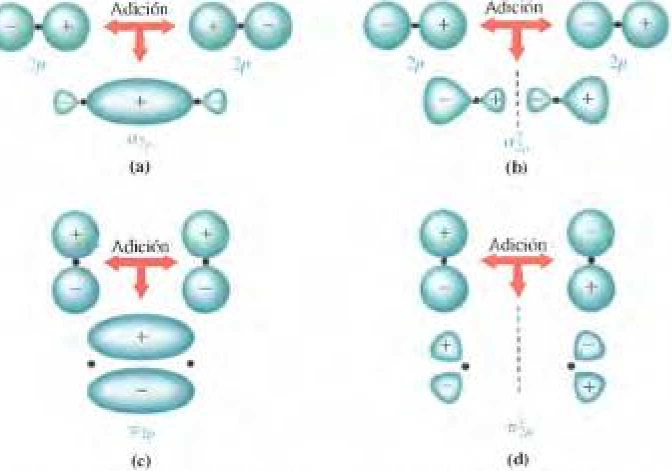
Ejemplo práctico B: ¿Cree que el ion H_2^- es estable? Justifique la respuesta.

Orbitales moleculares de los elementos del segundo período

Para las moléculas diatómicas y los iones de H y He había que combinar sólamente orbitales 1*s*. En el segundo período la situación es más interesante porque se dispone de orbitales 2*s* y 2*p*. Como resultado se forman *ocho* orbitales moleculares y a continuación vamos a ver cómo se deducen.

Los orbitales moleculares formados por combinación de orbitales atómicos 2*s* son semejantes a los obtenidos a partir de orbitales atómicos 1*s*, excepto que tienen mayor energía. Sin embargo, cuando se combinan los orbitales atómicos 2*p*, la situación es diferente. Los orbitales atómicos 2*p* se pueden combinar de dos formas posibles como se muestra

▶ En la Figura 12.21 se utilizan los orbitales *p* reales en lugar de la representación de la densidad de probabilidad, ya que lo que se quiere resaltar son las fases de los orbitales que se combinan.



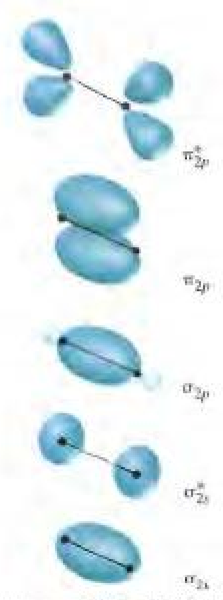
▲ **FIGURA 12.21 Formación de orbitales enlazantes y antienlazantes a partir de orbitales 2*p***
(a) La adición de dos orbitales 2*p* a lo largo del eje internuclear para formar el orbital molecular σ_{2p}. Este orbital aumenta la densidad electrónica entre los núcleos, formando un enlace químico. **(b)** La adición de dos orbitales 2*p* con signos opuestos forma un orbital antienlazante σ^*_{2p}. Este orbital tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear, como todos los orbitales antienlazantes. **(c)** La adición de dos orbitales 2*p* en dirección perpendicular al eje internuclear, forma un orbital molecular π_{2p}. Este orbital aumenta la densidad electrónica entre los núcleos, contribuyendo a un enlace químico múltiple. (d) La adición de dos orbitales 2*p* con signos opuestos forma un orbital antienlazante π^*_{2p}. Este orbital tiene un plano nodal perpendicular al eje internuclear, como todos los orbitales antienlazantes.

en la Figura 12.21: de forma frontal o lateral. El mejor solapamiento de los orbitales p es a lo largo de una línea recta, es decir, de forma frontal. Esta combinación da lugar a orbitales moleculares de tipo σ: σ_{2p} y σ^*_{2p}. Al formar las combinaciones enlazantes y antienlazantes a lo largo del eje internuclear, debemos tener en cuenta la fase de los orbitales $2p$. Dibujamos los orbitales moleculares como se muestra en la Figura 12.21(a), con el lóbulo positivo de cada función apuntando a la región internuclear. Después, puesto que las funciones de onda están en fase, la adición de las dos funciones de onda conduce a un aumento de la densidad electrónica en la región internuclear y se produce un orbital σ_{2p}. Cuando los dos orbitales atómicos se colocan como en la Figura 12.21(b) con los lóbulos en fase opuesta apuntando a la región internuclear, se forma un plano nodal entre los núcleos, conduciendo a un orbital antienlazante σ^*_{2p}.

Sólamente se pueden combinar un par de orbitales p de forma frontal. Los otros dos pares se deben combinar de forma paralela o lateral para formarse los orbitales moleculares de tipo π: π_{2p} y π^*_{2p}. Las dos posibles formas de combinación lateral de un par de orbitales $2p$ se muestran en la Figura 12.21 (c y d). El orbital enlazante π_{2p} (*véase* la Figura 12.21c) se forma por adición de un orbital p de un núcleo a otro orbital p de otro núcleo, de tal forma que los lóbulos positivo y negativo de un orbital solapen con los lóbulos positivo y negativo del otro orbital p del otro núcleo. Esto produce una densidad electrónica adicional entre los núcleos, pero de forma mucho menos intensa que en el orbital σ, porque la densidad electrónica adicional no se encuentra a lo largo del eje internuclear. El enlace π es más débil que el enlace σ. El orbital antienlazante π^*_{2p} se forma por sustracción de dos orbitales p perpendiculares al eje internuclear, como se muestra en la Figura 12.21(d). Ahora, además del plano nodal, que contiene los núcleos, se forma un nodo entre los núcleos y esto es una característica del carácter antienlazante. Hay *cuatro* orbitales moleculares de tipo π (dos enlazantes y dos antienlazantes) porque hay *dos* pares de orbitales atómicos $2p$ situados en forma paralela. En la Figura 12.22 se han

RECUERDE ▶ que la sustracción de dos funciones de onda es equivalente a *la adición* de las mismas funciones cuando los signos son opuestos.

▶ FIGURA 12.22
Combinación de orbitales atómicos 2*p*
Estos diagramas indican la distribución de carga electrónica para varios orbitales, pero no de forma exacta. Los planos nodales para los orbitales antienlazantes se representan por líneas discontinuas.



Algunos orbitales moleculares calculados del F_2

descrito las distribuciones de probabilidad aproximadas basadas en las interacciones de orbitales descritas en la Figura 12.21. De nuevo, vemos que los orbitales moleculares enlazantes suponen una densidad de carga electrónica alta entre los núcleos atómicos. En los orbitales moleculares antienlazantes, hay planos nodales entre los núcleos, donde la densidad de carga electrónica se hace cero.

El diagrama de niveles de energía para los orbitales moleculares que se forman a partir de los orbitales atómicos de la segunda capa electrónica principal, está relacionado con los niveles de energía de los orbitales atómicos. Por ejemplo, los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales 2*s* tienen menor energía que los que se forman a partir de los orbitales 2*p*, la misma relación que entre los orbitales atómicos 2*s* y 2*p*. Otra expectativa es que los orbitales enlazantes de tipo σ deberían tener energías más bajas que los de tipo π porque el solapamiento frontal de los orbitales 2*p* debe ser mayor que el lateral y el resultado sería una energía más baja. Esta ordenación se muestra en la Figura 12.23a. Al construir este diagrama de niveles de energía, hemos hecho el supuesto de que los orbitales *s* se mezclan solamente con orbitales *s* y los orbitales *p* se mezclan solamente con orbitales *p*. Sin embargo, si utilizamos este supuesto para algunas moléculas diatómicas, haremos predicciones que no se ajustan a los resultados experimentales.

Es necesario tener en cuenta que tanto los orbitales 2*s* como los 2*p* forman orbitales moleculares (σ_{2s} y σ_{2p}) cuya densidad electrónica se encuentra en la misma región, entre los núcleos. Estos dos orbitales σ tienen una forma y energía tan semejantes que se mezclan entre sí para formar orbitales σ modificados. Cada uno de estos orbitales modificados σ contiene una fracción de los originales σ_{2s} y σ_{2p}. El orbital σ_{2s} modificado (con algo de participación de σ_{2p}) disminuye de energía, y el orbital σ_{2p} modificado (con algo de participación de σ_{2s}) aumenta de energía, dando lugar a un orden diferente de niveles de energía. La cuestión importante de esta mezcla es que el orbital modificado σ_{2p} tiene una energía superior a la de los orbitales π_{2p}. (*véase* la Figura 12.23b).

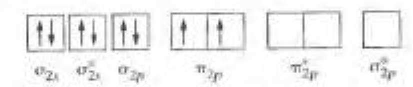
Para los orbitales moleculares en el O_2 y F_2, la situación es la esperada porque la diferencia de energía entre los orbitales 2*s* y 2*p* es grande y se produce poca mezcla de los orbitales *s* y *p*; es decir, los orbitales σ_{2s} y σ_{2p} no se modifican como acabamos de describir. Para otras moléculas diatómicas de elementos del segundo período, por ejemplo C_2 y N_2, los orbitales π_{2p} tienen menor energía que los σ_{2p} porque la diferencia de energía entre los orbitales 2*s* y 2*p* es menor y las interacciones orbitales 2*s*-2*p* afectan a la forma en que se combinan los orbitales atómicos. Esto conduce a los orbitales modificados σ_{2s} y σ_{2p} descritos en el párrafo anterior.

La forma de asignar los electrones a los orbitales moleculares de las moléculas diatómicas es la siguiente: empezamos llenando los orbitales σ_{1s} y σ^*_{1s}. Después añadimos electrones en orden de energía creciente en los orbitales moleculares disponibles de la segunda capa principal. La Figura 12.24 muestra las asignaciones de electrones para las moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo período. En esta figura también se muestran algunas propiedades moleculares.

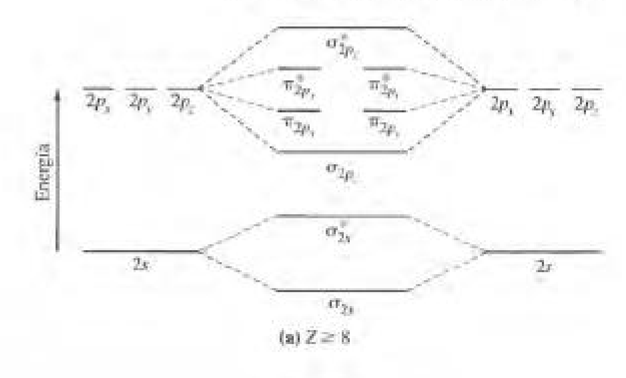
▶ Una molécula diatómica *homonuclear* (X_2) es la que está formada por dos átomos del mismo tipo. En una molécula diatómica *heteronuclear* (XY) los dos átomos son diferentes.

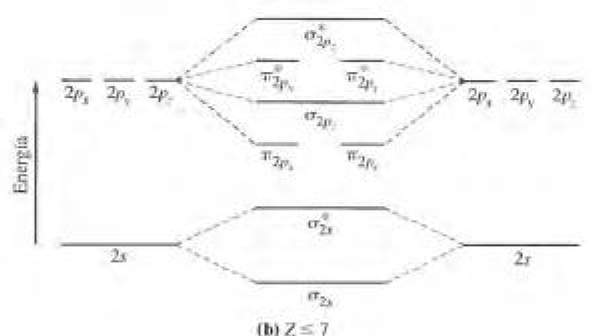
De la misma manera que podíamos ordenar los orbitales atómicos de la capa de valencia de un átomo, podemos también ordenar los orbitales moleculares de la segunda capa de una molécula diatómica en orden de energía creciente. Después, podemos asignar los electrones a esos orbitales obteniendo un *diagrama de orbitales moleculares*. Si asignamos los ocho electrones de valencia de la molécula C_2 en el diagrama de la Figura 12.23, obtenemos

RECUERDE ▶
que la regla de Hund se aplica a las moléculas, igual que a los átomos.



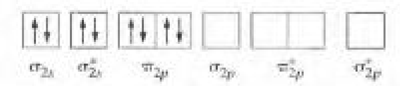
Los datos experimentales indican que la molécula C_2 es diamagnética, no paramagnética, y esta configuración es *incorrecta*. Aquí se ve la importancia del diagrama de ni-





▶ FIGURA 12.23
Los dos esquemas posibles para los niveles de energía de orbitales moleculares para moléculas diatómicas de elementos del segundo periodo
(a) El orden esperado cuando σ_{2p} se encuentra por debajo de π_{2p}. Este es el orden para los elementos con $Z \geq 8$. **(b)** El orden modificado, debido a la mezcla de los orbitales *s* y *p* cuando σ_{2p} se encuentra por encima de π_{2p}. Este es el orden para elementos con $Z \leq 7$.

veles de energía de la Figura 12.23b. La asignación de ocho electrones en el siguiente diagrama de orbitales moleculares es consistente con el diamagnetismo del C_2.



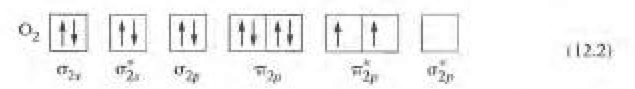
Este diagrama de niveles de energía modificado se utiliza para moléculas diatómicas homonucleares de elementos con números atómicos de tres a siete.



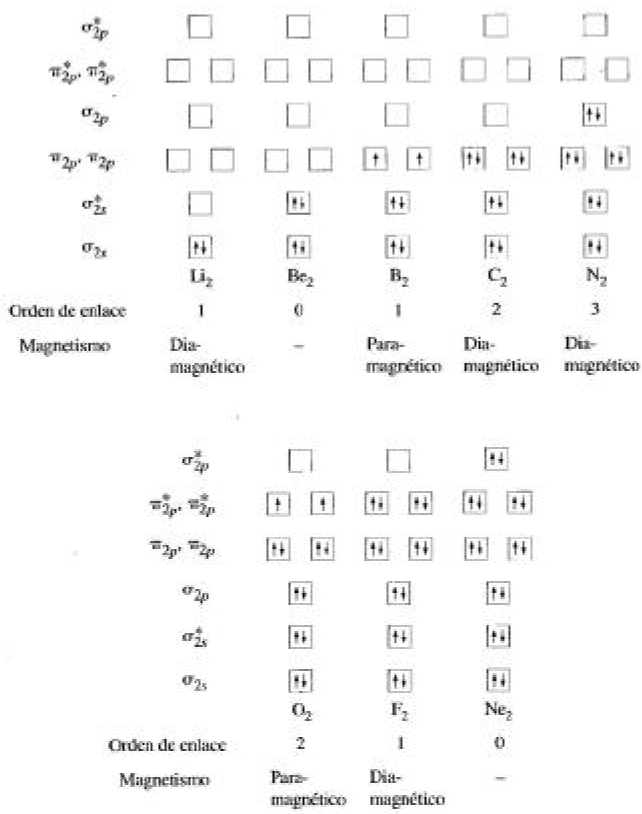
▲ **Paramagnetismo del oxígeno**
El oxígeno líquido es atraído por el campo magnético de un gran imán.

La molécula de O_2 con más detalle

La teoría de orbitales moleculares nos ayuda a comprender algunas características de la molécula de O_2 que estaban sin explicar. En la molécula diatómica O_2, cada átomo de O tiene seis electrones de valencia. En la Figura 12.24 vemos que cuando asignamos 12 electrones de valencia a los orbitales moleculares la molécula tiene *dos electrones desapareados*. Esto explica el *paramagnetismo* del O_2. El número de electrones de valencia en orbitales enlazantes es ocho; el número en orbitales antienlazantes es cuatro, y el orden de enlace es dos. Esto corresponde a un enlace covalente doble en el O_2. Esto se resume en el siguiente diagrama de orbitales moleculares.



(12.2)



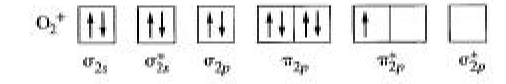
▲ **FIGURA 12.24 Diagramas de orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo periodo**
En todos los casos, los orbitales moleculares σ_{1s} y σ^*_{1s} se llenan pero no se muestran en el diagrama.

EJEMPLO 12.6

Diagrama de orbitales moleculares y determinación del orden de enlace. Represente el enlace en O_2^+ con un diagrama de orbitales moleculares y determine el orden de enlace en este ion.

Solución

El ion O_2^+ tiene 11 electrones de valencia. Asígnelos a los orbitales moleculares disponibles de acuerdo con las ideas establecidas al comienzo de esta sección. [O simplemente elimine uno de los electrones del orbital π^*_{2p} en la Expresión (12.2)]. En el siguiente diagrama encontramos un exceso de *cinco* electrones enlazantes sobre los antienlazantes. El orden de enlace es 2,5.



Ejemplo práctico A: Tomando como referencia la Figura 12.24, escriba un diagrama de orbitales moleculares y determine el orden de enlace de **(a)** N_2^+; **(b)** Ne_2^+; **(c)** C_2^{2-}.

Ejemplo práctico B: Las longitudes de enlace para O_2^+, O_2, O_2^-, y O_2^{2-} son 112, 121, 128 y 149 pm, respectivamente. ¿Son consistentes estas longitudes de enlace con el orden de enlace determinado a partir del diagrama de orbitales moleculares? Explíquelo.

Moléculas diatómicas heteronucleares

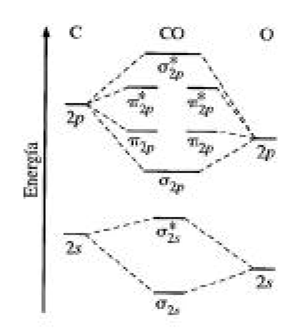
Las ideas desarrolladas para las moléculas diatómicas homonucleares pueden ampliarse, con cuidado, para darnos una idea del enlace en las especies diatómicas heteronucleares. Cuando dibujamos un diagrama para ilustrar la mezcla de dos orbitales $1s$ para formar el enlace σ en H_2, comprendimos que los dos orbitales $1s$ tienen la misma energía y se mezclan al cincuenta por ciento. Este no es el caso de las especies diatómicas heteronucleares porque, como sabemos a partir de las energías de ionización, los orbitales de diferentes átomos tienen diferentes energías. Para ilustrar las diferencias vamos a considerar la construcción de los orbitales σ enlazantes y antienlazantes a partir de los orbitales $2s$ de los átomos de C y O en el enlace CO. La combinación de enlace es

$$\sigma = c_O\, 2s_O + c_C\, 2s_C$$

y la combinación antienlazante es

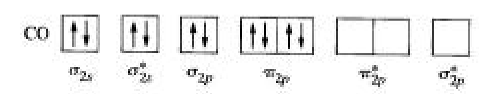
$$\sigma^* = c_O^*\, 2s_O - c_C^*\, 2s_C$$

donde los coeficientes c_O y c_C reflejan el porcentaje de mezcla de los orbitales. En el caso homonuclear, los dos átomos son el mismo y los coeficientes son iguales porque existe la misma probabilidad de encontrar a los electrones en el orbital asociado con cualquiera de los núcleos. Si los núcleos son diferentes, se espera una mayor probabilidad de encontrar a los electrones en el orbital asociado con el elemento más electronegativo. Como resultado, en nuestro ejemplo, se espera que c_O sea mayor que c_C en el orbital enlazante. Así, el orbital molecular enlazante tiene mayor contribución del orbital $2s$ del oxígeno que del orbital $2s$ del carbono, lo que significa que los orbitales σ_{2s} se parecen más a un orbital $2s$ del oxígeno. En el orbital antienlazante la situación es a la inversa, con c_O^* menor que c_C^*, siendo el orbital antienlazante más parecido al orbital $2s$ del carbono.



La energía del orbital enlazante está más próxima a la del elemento más electronegativo, como se muestra en el diagrama al margen. Así, el diagrama de orbitales moleculares mostrado en la Figura 12.23 tiene que ser modificado para tener esto en cuenta. Sin embargo, todavía podemos utilizar el diagrama de orbitales moleculares de la Figura 12.24 para discutir el enlace en las especies diatómicas heteronucleares con la siguiente restricción: los dos átomos no deben tener los números atómicos muy diferentes, de forma que el orden de los niveles de energía no es muy diferente del encontrado para especies diatómicas homonucleares. La cuestión es qué orden de orbitales utilizar, el esperado o el modificado, en el que σ_{2p} está por encima de π_{2p} en la escala de energías. Si uno de los elementos es oxígeno o flúor, el diagrama de niveles de energía apropiado es el que se muestra en la Figura 12.23a; es decir, el diagrama sin modificar. La razón de esto es que la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ del oxígeno y los orbitales $2s$ y $2p$ de cualquier otro elemento que preceda al oxígeno en la tabla periódica es demasiado grande para que tenga lugar una mezcla significativa.

Vamos a aplicar estas ideas al monóxido de carbono, que tiene diez electrones de valencia. Aplicando el principio de aufbau al diagrama de orbitales moleculares para el O_2 en la Figura 12.24, obtenemos la siguiente configuración.



Así, el orden de enlace del CO es tres, de acuerdo con los datos experimentales. Observe que el CO tiene una energía de enlace mayor que el NO, que tiene un orden de enlace de 2,5, como predice el diagrama de orbitales moleculares.

NO	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓	↑	
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	σ_{2p}	π_{2p}	π^*_{2p}	σ^*_{2p}

Aquí se puede ver que la molécula NO es paramagnética, hecho que coincide con los datos experimentales.

EJEMPLO 12.7

Diagramas de orbitales moleculares para especies diatómicas heteronucleares. Escriba el diagrama de orbitales moleculares para el ion cianuro, CN^-, y determine el orden de enlace de este ion. Compare el resultado con el orden de enlace determinado a partir de la estructura de Lewis.

Solución

El número de electrones de valencia que hay que asignar en el diagrama de orbitales moleculares es 10 (4 + 5 + 1). Observe que aquí tenemos que utilizar el diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares modificado, ya que los dos elementos preceden al oxígeno en la tabla periódica. Es decir, utilice el diagrama OM para el C_2 y el N_2 e introduzca 10 electrones.

CN^-	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓		
	σ_{2s}	σ^*_{2s}	π_{2p}	σ_{2p}	π^*_{2p}	σ^*_{2p}

El orden de enlace es la diferencia entre el número de electrones enlazantes y antienlazantes dividido por dos, que es $(2 + 4 + 2 - 2)/2 = 3$. Es un enlace triple. La estructura de Lewis también predice un triple enlace, es decir, $[:C{\equiv}N:]^-$.

Ejemplo práctico A: Escriba un diagrama de orbitales moleculares para CN^+, y determine el orden de enlace.

Ejemplo práctico B: Escriba un diagrama de orbitales moleculares para BN, y determine el orden de enlace.

▶ El término "aromático" se refiere a la fragancia de los aromas asociados con algunos (pero no todos) de estos compuestos.

12.6 Electrones deslocalizados. El enlace en la molécula de benceno

En la Sección 12.4 se analizaron los enlaces π localizados, como los del etileno, C_2H_4. Algunas moléculas como el benceno, C_6H_6, y sustancias relacionadas con ella, tienen una red de electrones π, son los compuestos aromáticos. En esta sección consideraremos el enlace en el benceno con las teorías de enlace que hemos estudiado hasta ahora y las conclusiones que alcancemos nos ayudarán también a comprender otros casos de enlace.

El enlace en el benceno

En 1865, Friedrich Kekulé formuló por primera vez una buena propuesta sobre la estructura del benceno. Sugirió que la molécula C_6H_6 consistía en un anillo plano hexagonal de seis átomos de carbono unidos por enlaces covalentes simples y dobles alternativamente. Cada átomo de C se une a otros dos átomos de C y a un átomo de H. Para explicar que los enlaces carbono-carbono son todos semejantes, Kekulé sugirió que los enlaces simples y dobles oscilan continuamente de una posición a otra. Hoy sabemos que las dos posibles estructuras de Kekulé son en realidad estructuras que contribuyen a un híbrido de resonancia. Este punto de vista se sugiere en la Figura 12.25.

(a) (b)

Modelo para la molécula de C_6H_6

(c)

▲ FIGURA 12.25 **Resonancia en la molécula de benceno y las estructuras de Kekulé**
(a) Estructura de Lewis para el C_6H_6, mostrando los enlaces alternados carbono-carbono simples y dobles. **(b)** Dos estructuras equivalentes de Kekulé para el benceno. En cada vértice de la estructura hexagonal hay un átomo de carbono, y cada uno de estos átomos de carbono se enlaza a un átomo de hidrógeno. (Los símbolos para el carbono e hidrógeno, así como para los enlaces C—H, se omiten habitualmente en estas estructuras). **(c)** Un modelo compacto.



▲ Dame Kathleen Londsdale determinó por primera vez la estructura cristalina del benceno por rayos X. Su experimento demostró que la molécula de benceno es plana, como estaba previsto por la teoría.

Podemos conseguir una mayor comprensión del enlace en la molécula de benceno combinando los métodos de enlace de valencia y de orbitales moleculares. Podemos construir un esqueleto de enlace σ para la estructura *plana* observada con ángulos de 120° utilizando hibridación sp^2 para cada átomo de C. El solapamiento frontal de los orbitales sp^2 da lugar a enlaces σ. El solapamiento lateral de los orbitales $2p$ da lugar a tres enlaces π. La Figura 12.26 muestra una interpretación de la teoría de enlace de valencia para el enlace en C_6H_6.

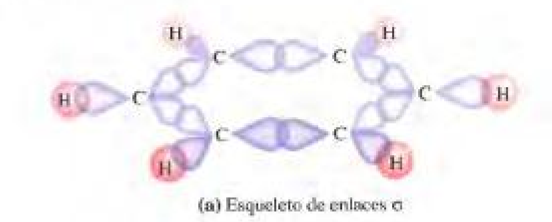
No necesitamos pensar en una oscilación entre dos estructuras (Kekulé) o en un híbrido de resonancia para el benceno. Los enlaces π no están localizados entre átomos de carbono específicos, sino que se extienden alrededor del anillo de seis miembros. Para representar este enlace π *deslocalizado*, a menudo se escribe el símbolo del benceno como un hexágono con un círculo inscrito dentro de él (*véase* la Figura 12.26c).

Podemos comprender mejor los enlaces π deslocalizados mediante la teoría de orbitales moleculares. Seis orbitales atómicos $2p$ de los átomos de C se combinan para formar seis orbitales moleculares de tipo π. Tres de estos orbitales moleculares de tipo π son enlazantes y tres antienlazantes. Los tres orbitales enlazantes se llenan con seis electrones (un electrón $2p$ de cada átomo de C), y los tres orbitales antienlazantes permanecen vacíos. El orden de enlace asociado con los seis electrones en los orbitales moleculares enlazantes de tipo π es $(6 - 0)/2 = 3$. Los tres enlaces se distribuyen entre los seis átomos de C, resultando 3/6 o medio enlace entre cada par de átomos de C. Añada a esto los enlaces σ del entorno de enlaces σ y tendremos un orden de enlace de 1,5 para cada enlace carbono-carbono. Esto es exactamente lo que conseguimos también promediando las dos estructuras de Kekulé de la Figura 12.25. En la Figura 12.27 se muestra el diagrama de orbitales moleculares π para el benceno.

Los tres orbitales moleculares enlazantes de tipo π en el C_6H_6 describen la distribución de carga electrónica π en la molécula. Podemos imaginar esta distribución como dos regiones en forma de rosquilla, una por encima y otra por debajo del plano de los átomos de C y H. Debido a que los orbitales se extienden entre los seis átomos de C en lugar de



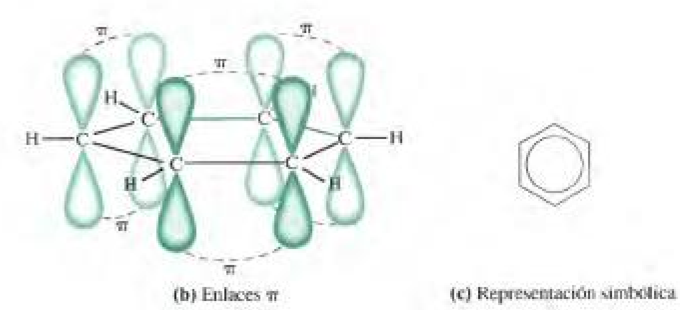
Actividad sobre el enlace en el benceno



(a) Esqueleto de enlaces σ

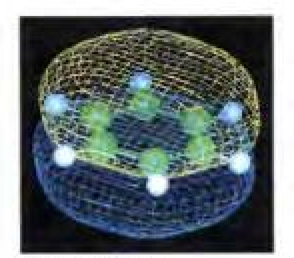


▲ FIGURA 12.27
Diagrama de orbitales moleculares π para el C_6H_6
De los seis orbitales moleculares π, tres son orbitales enlazantes y cada uno se llena con un par de electrones. Los tres orbitales moleculares antienlazantes con una energía más alta permanecen vacíos.



(b) Enlaces π (c) Representación simbólica

▲ FIGURA 12.26 **Enlace en el benceno, C_6H_6, por el método de enlace de valencia**
(a) Los átomos de C utilizan orbitales sp^2 y p. Cada átomo de carbono forma tres enlaces s, dos con átomos de C vecinos en el anillo hexagonal y un tercero con un átomo de H. **(b)** El solapamiento lateral de los orbitales $2p$ produce tres enlaces π. Por tanto hay tres enlaces dobles ($\sigma + \pi$) entre los átomos de carbono en el anillo. **(c)** Debido a que los tres enlaces π están deslocalizados alrededor del anillo de benceno, la molécula se representa con frecuencia mediante un hexágono con un círculo inscrito en él.



▲ FIGURA 12.28
Representación de los orbitales moleculares del enlace π en el benceno
Un modelo de la molécula de benceno generado por ordenador. El esqueleto plano de enlaces σ es claramente visible. Se destacan los orbitales π por encima y por debajo del plano de los átomos de C y H.

estar concentrados entre pares de átomos de C, estos orbitales se llaman **orbitales moleculares deslocalizados**. En la Figura 12.28 se muestran estos orbitales moleculares deslocalizados en la molécula de benceno

Otras estructuras con orbitales moleculares deslocalizados

Utilizando enlaces deslocalizados podemos evitar escribir dos o más estructuras que contribuyen al híbrido de resonancia, como a menudo se requiere en la teoría de Lewis. Considere la molécula de ozono, O_3, que utilizamos para introducir el concepto de resonancia en la Sección 11.5. En lugar del híbrido de resonancia basado en estas estructuras

$$:\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{\underset{..}{O}}: \longleftrightarrow :\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{O}=\ddot{O}:$$

podemos escribir la estructura única que se muestra en la Figura 12.29. Las ideas que conducen a la Figura 12.29 son

1. Con la teoría RPECV se predice una geometría de grupos de electrones trigonal-plana (el ángulo de enlace medido es 117°). La hibridación elegida para el átomo de O central es sp^2 y aunque normalmente no es necesario utilizar hibridación para los átomos terminales, esta estructura se simplifica si suponemos hibridación sp^2 también

(a) Esqueleto de enlaces σ



(b) Orbital molecular π deslocalizador

▲ **FIGURA 12.29**
Estructura de la molécula de ozono O_3
(a) El esqueleto de enlaces σ y la asignación de pares de electrones enlazantes (:) y pares solitarios (:) a los orbitales híbridos sp^2 se discute en los apartados 1 y 2 de esta Sección. **(b)** Los orbitales moleculares π y las asignaciones de electrones en ellos se discute en los apartados 3 y 4.

para los átomos de O terminales. Así, cada átomo de O utiliza el conjunto de orbitales $sp^2 + p$.

2. De los 18 electrones de valencia del O_3, asignamos 14 a los orbitales híbridos sp^2 del esqueleto de enlaces σ. Cuatro de estos electrones son enlazantes (rojo) y diez están como pares de electrones solitarios (azul).
3. Los tres orbitales $2p$ sin hibridar se combinan para formar *tres* orbitales moleculares del tipo π (*véase* la Figura 12.30). Uno de estos orbitales moleculares es un orbital molecular enlazante y otro es antienlazante. El tercero es de un tipo que no hemos descrito todavía, un *orbital molecular no enlazante*. Un orbital molecular no enlazante tiene la misma energía que los orbitales atómicos de los que procede y ni contribuye ni desfavorece la formación del enlace.
4. Los cuatro electrones de valencia que quedan se asignan a los orbitales moleculares π. Dos van al orbital enlazante y dos al orbital no enlazante. El orbital antienlazante permanece vacío.
5. El orden de enlace asociado con los orbitales moleculares π es $(2 - 0)/2 = 1$. Este enlace π se distribuye entre los dos enlaces O—O y supone la mitad de un enlace π para cada uno.

Estos cinco puntos conducen a un orden de enlace total de 1,5 para los enlaces O—O en O_3. Esto es equivalente a promediar las dos estructuras de Lewis. La longitud del enlace O—O que sugiere este método se describió en la Sección 11.5.

EJEMPLO 12.8

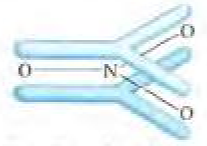
Representación de los orbitales moleculares deslocalizados mediante diagramas de orbitales atómicos. Represente la formación del orbital molecular π, el enlace y la ocupación de orbitales en el ion nitrato NO_3^-.

Solución

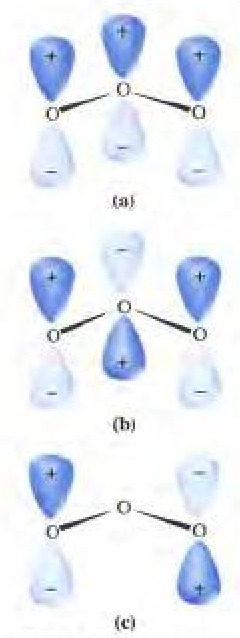
En primer lugar, tenemos que considerar lo siguiente: para este tipo de ejercicio no necesitamos utilizar el concepto de resonancia, podemos utilizar cualquiera de las siguientes estructuras resonantes.

Vamos a utilizar la primera de estas estructuras, donde hemos etiquetado los átomos de oxígeno (a), (b) y (c). En esta estructura, cada átomo tiene una geometría de grupos de electrones correspondiente a grupos de tres electrones, un par de electrones en cada enlace sencillo N—O y dos pares de electrones en el doble enlace N = O. Debemos utilizar los orbitales híbridos sp^2 para formar los enlaces σ y los orbitales $2p$ para formar los enlaces π. Para asignar los electrones de la capa de valencia a los átomos, coloque un electrón desapareado en un sp^2 por cada enlace σ que forma el átomo y un electrón desapareado por cada enlace π. Después, coloque pares de electrones solitarios en los orbitales que permanecen invariables. Debido a la existencia de cargas formales en la estructura, el número de electrones de valencia de cada átomo debe ajustarse a la carga formal [por ejemplo, el átomo O (b) tiene una carga formal de -1 y debe tener siete electrones en sus orbitales de la capa de valencia, y no el número habitual, seis].

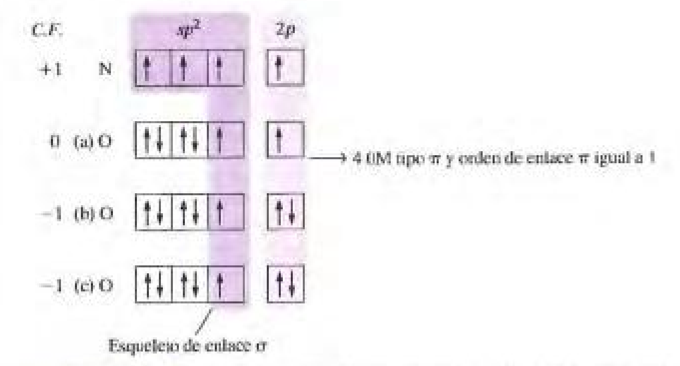
Una vez que se han asignado todos los electrones de valencia a orbitales, todos los electrones desapareados en orbitales híbridos sp^2, participan en la formación de enlaces σ. Ahora combine los orbitales p para formar el número apropiado de orbitales moleculares π, que son cuatro. Asigne los electrones p a estos orbitales moleculares de la forma habitual.



Orbitales moleculares π deslocalizados del ion NO_3^-



▲ **FIGURA 12.30**
Orbitales enlazantes p de la molécula O_3
(a) El orbital molecular enlazante π con todos los orbitales $2p$ con el mismo signo. **(b)** El orbital molecular antienlazante π con los tres orbitales $2p$ con signos opuestos. **(c)** El orbital molecular no enlazante π con un nodo simple y con contribución cero de la función de onda del átomo central. Este orbital se denomina no enlazante porque no hay nodo ni región de mayor densidad electrónica entre el átomo central y sus vecinos.



Ejemplo práctico A: Represente el enlace químico en la molécula SO_2 utilizando una combinación de orbitales localizados y deslocalizados.

Ejemplo práctico B: Represente el enlace químico en el ion nitrito NO_2^- utilizando una combinación de orbitales localizados y deslocalizados.

12.7 El enlace en los metales

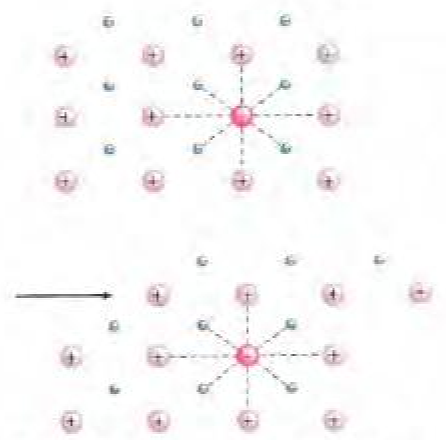
En los átomos de los no metales las capas de valencia generalmente contienen más electrones que orbitales. Como ejemplo, un átomo de F tiene *cuatro* orbitales en su capa de valencia ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) y *siete* electrones de valencia. Tanto si el flúor se encuentra como sólido, líquido o gas, los átomos de F se unen en parejas para formar moléculas F_2. En el enlace F—F se comparte un par de electrones y los otros pares son pares solitarios, como se ve en la estructura de Lewis: :F̤̈—F̤̈:. Por el contrario, el átomo metálico de Li tiene, como el F, los mismos cuatro orbitales de la capa de valencia pero sólo *un* electrón de valencia ($2s^1$). Esto puede explicar la formación de la molécula *gaseosa* Li:Li, pero en el metal sólido cada átomo de Li está enlazado de alguna manera a *ocho* vecinos. El objetivo de una teoría de enlace para los metales es explicar cómo puede formarse un enlace tan fuerte con tan pocos electrones. Además, la teoría debe explicar algunas propiedades que los metales muestran en mucha mayor extensión que los no metales, como la apariencia lustrosa, la capacidad para conducir la electricidad y la facilidad de deformación (los metales se aplastan en láminas y se estiran en hilos con facilidad).

El modelo del mar de electrones

Una teoría muy simplificada que puede explicar algunas de las propiedades ya citadas de los metales describe un metal sólido como una red de iones positivos inmersa en un "mar de electrones". Por ejemplo, en el litio, los iones son Li^+ y hay un electrón por átomo que contribuye al mar de electrones. En este mar, los electrones están *libres*, no están unidos a ningún ion particular, y son móviles. Así, si llegan electrones de una fuente externa al extremo de un alambre metálico, los electrones libres pasan a través del alambre y abandonan el otro extremo con la misma velocidad. Así se explica la conductividad eléctrica.

▶ Una superficie metálica sin brillo, normalmente significa que la superficie está cubierta por un compuesto del metal, por ejemplo un óxido, sulfuro o carbonato.

Los electrones libres del mar de electrones no están limitados en su capacidad de absorber fotones de luz visible, como lo están los electrones enlazados en un átomo. Por tanto, los metales absorben luz visible; son opacos. Los electrones en la superficie de un metal son capaces de reirradiar luz a la misma frecuencia que la luz que incide sobre la superficie, lo que explica el aspecto lustroso de los metales. La facilidad de deformación de los metales puede explicarse de esta forma: si una capa de iones metálicos es forzada a atravesar otra capa por un golpe de martillo, por ejemplo, los enlaces no se rompen, la estructura interna del metal permanece prácticamente inalterada, y el mar de electrones se ajusta rápidamente a la nueva situación (*véase* la Figura 12.31).



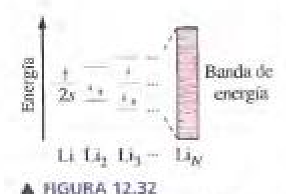
▲ **FIGURA 12.31 El modelo de mar de electrones para los metales**
Una red de iones positivos se encuentra inmersa en un "mar de electrones", procedentes de las capas de valencia de los átomos metálicos y que pertenece a todo el cristal. Se resaltan un ion particular (rojo), sus iones vecinos más próximos (marrón), y los electrones cercanos en el mar de electrones (azul).

En la parte inferior de la figura se aplica una fuerza (de izquierda a derecha). El catión señalado no se ve afectado; su entorno inmediato no cambia. El modelo de mar de electrones explica la facilidad de deformación de los metales.

Teoría de bandas

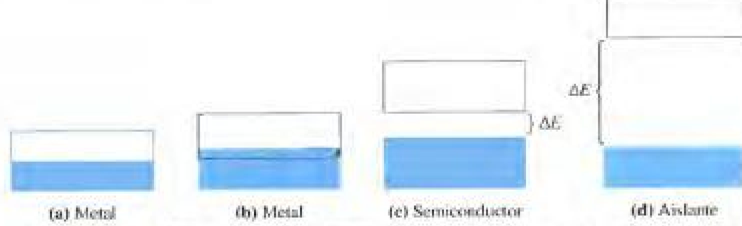
El modelo del mar de electrones es una descripción cualitativa sencilla del estado metálico, pero en la mayor parte de los casos la teoría del enlace metálico que se utiliza es un tipo de teoría de orbitales moleculares denominada **teoría de bandas**.

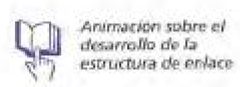
Recuerde la formación de los orbitales moleculares y el enlace entre dos átomos de Li (*véase* la Figura 12.24). Cada átomo de Li contribuye con un orbital 2*s* a la formación de dos orbitales moleculares: σ_{2s} y σ^*_{2s}. Los electrones de los átomos de Li descritos originalmente como electrones $2s^1$, se sitúan en estos orbitales moleculares semillenos. Es decir, llenan el orbital σ_{2s} y dejan el σ^*_{2s} vacío. Si esta combinación de átomos se extiende al tercer átomo de Li, se forman tres orbitales moleculares que contienen un total de tres electrones. De nuevo el conjunto de orbitales moleculares está semilleno. Podemos extender este proceso a un número enormemente grande (N) de átomos, el número total de átomos en un cristal de Li. El resultado que conseguimos es el siguiente, un conjunto de N orbitales moleculares con una separación extremadamente pequeña entre cada par de niveles de energía sucesivos. Esta serie de niveles de energía de orbitales moleculares muy próximos se denomina una *banda de energía* (*véase* la Figura 12.32).



▲ **FIGURA 12.32**
Formación de una banda de energía en el metal litio
Al aumentar el número de átomos de Li la "molécula" crece: Li_2, Li_3, ..., se añaden niveles de energía adicionales y el espaciado entre los niveles se hace cada vez más pequeño. En un cristal entero de N átomos, los niveles de energía se funden en una banda de N niveles muy próximos. Los $N/2$ niveles más bajos se llenan con electrones y los $N/2$ niveles más altos están vacíos.

En la banda que acabamos de describir hay N electrones, un electrón 2*s* por cada átomo de litio, ocupando por parejas los $N/2$ orbitales moleculares de energía más baja. Estos electrones son los responsables del enlace de los átomos de litio entre sí. Son los electrones de valencia y la banda en la que se encuentran se denomina una *banda de valencia*. Debido a que en la banda de valencia las diferencias de energía entre los niveles ocupados y sin ocupar son tan pequeñas, los electrones pueden excitarse fácilmente desde los niveles llenos más altos a los vacíos, que se encuentran inmediatamente por encima de ellos. Esta excitación, que tiene el efecto de producir electrones móviles, puede conseguirse por aplicación de una pequeña diferencia de potencial eléctrico a través del cristal. Así es como la teoría de bandas explica la capacidad de los metales de conducir la corriente eléctrica. Por tanto, la característica principal para la conductividad eléctrica es *una ban-*





▲ FIGURA 12.33 **Metales, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas**
(a) En algunos metales, la banda de valencia (azul) está sólo parcialmente llena (por ejemplo, la banda 3*s* semillena en el Na). La banda de valencia también sirve como una banda de conducción (señalada en negro). **(b)** En otros metales la banda de valencia está llena, pero una banda de conducción solapa con ella (por ejemplo, la banda 2*p* vacía del Be solapa con la banda de valencia llena 2*s*). **(c)** En un semiconductor la banda de valencia está llena, y la banda de conducción está vacía. Sin embargo, la separación de energía interbandas (ΔE) es suficientemente pequeña, como para que algunos electrones realicen la transición entre ambas simplemente adquiriendo energía térmica. **(d)** En un aislante la banda de valencia está llena de electrones y hay una gran separación de energía (ΔE) entre la banda de valencia y la banda de conducción. Son pocos los electrones que pueden realizar la transición entre bandas, y el aislante no conduce la electricidad.

da de energía que sólo está parcialmente llena con electrones. Esta banda de energía se denomina *banda de conducción*. En el litio, la banda 2*s* es al mismo tiempo banda de valencia y de conducción (*véase* la Figura 12.33a).

Vamos a ampliar la discusión a *N* átomos de berilio, que tienen la configuración electrónica $1s^22s^2$. Esperamos que la banda formada por los orbitales atómicos 2*s* esté llena: *N* orbitales moleculares con 2*N* electrones. Pero, ¿cómo podemos conciliar esto con el hecho de ser un buen conductor eléctrico? Al mismo tiempo que los orbitales 2*s* se combinan para dar una banda 2*s*, los orbitales 2*p* se combinan para formar una banda 2*p vacía*. Los niveles de energía más bajos de la banda 2*p* están a un nivel *más bajo* que los niveles más altos de la banda 2*s*; las bandas se solapan (*véase* la Figura 12.33b). Como consecuencia, en el berilio, los electrones de valencia tienen orbitales moleculares vacíos disponibles.

En un *aislante eléctrico* como el diamante o la sílice (SiO_2), no sólamente está llena la banda de valencia, sino que hay una gran separación de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (*véase* la Figura 12.33d). Muy pocos electrones son capaces de realizar el tránsito entre las dos bandas.

Semiconductores

Gran parte de las aplicaciones de los componentes electrónicos se basan en los materiales semiconductores. Los diodos emisores de luz (LED), los transistores y las células solares están entre los componentes electrónicos que utilizan semiconductores. Los semiconductores como el amarillo de cadmio (CdS) y el bermellón (HgS) tienen colores brillantes y los artistas los utilizan en pinturas.

Lo que determina las propiedades electrónicas de un semiconductor es la energía de separación interbandas, entre la banda de valencia y la banda de conducción (*véase* la Figura 12.23c). En algunos materiales como el CdS, esta separación es constante; estos materiales se denominan *semiconductores intrínsecos*. Cuando la luz blanca interacciona con el semiconductor, los electrones se excitan, son promovidos a la banda de conducción. El CdS absorbe la luz violeta y parte de la luz azul, pero las otras frecuencias contienen menos energía de la necesaria para excitar al electrón por encima de esta separación de energía. Las frecuencias que no son absorbidas son reflejadas, y el color que vemos es amarillo. Algunos semiconductores como el GaAs y PbS tienen una energía interbandas su-

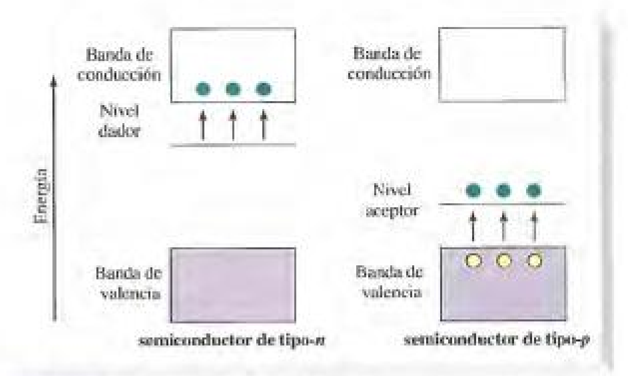
ficientemente pequeña como para que todas las frecuencias de la luz blanca sean absorbidas. No hay luz visible reflejada y los materiales tienen color negro.

En un semiconductor como el silicio o el germanio, la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía están separadas solo por un pequeño incremento de energía. Los electrones en la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía térmica para saltar a un nivel en la banda de conducción. Cuanto mayor es la energía térmica, más electrones pueden realizar la transición. De esta forma la teoría de bandas explica la observación de que la conductividad eléctrica de los semiconductores aumenta con la temperatura.

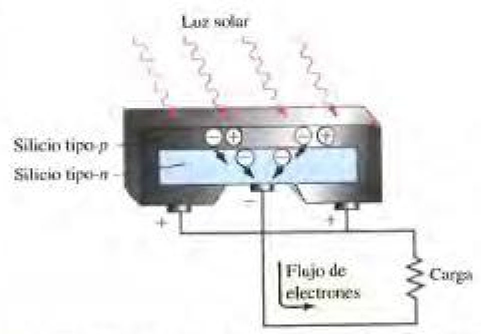
En muchos semiconductores, denominados *semiconductores extrínsecos*, la magnitud de la energía interbandas está controlada cuidadosamente por la adición de impurezas, un proceso denominado *dopaje*. Vamos a considerar lo que hace el dopaje en uno de los semiconductores más conocidos, el silicio.

Cuando el silicio es dopado con fósforo, el nivel de energía de los átomos de P se encuentra justo por debajo de la banda de conducción del silicio, como se muestra en la Figura 12.34. Cada átomo de P utiliza *cuatro* de sus cinco electrones de valencia para formar enlaces con cuatro átomos de Si vecinos, y la energía térmica es suficiente para hacer que el electrón de valencia "extra" sea promovido a la banda de conducción dejando detrás un ion positivo inmóvil, P^+. Los átomos de P se denominan átomos *dadores* y la conductivdad eléctrica en este tipo de semiconductores implica fundamentalmente el movimiento de los electrones procedentes de los átomos dadores, a través de la banda de conducción. Este tipo de semiconductor se denomina de tipo *n* en referencia a la carga eléctrica negativa de los electrones.

Cuando el silicio se dopa con aluminio, el nivel de energía de los átomos de aluminio, denominados átomos *aceptores*, se encuentra justo por encima de la banda de valencia del silicio (*véase* la Figura 12.34). Como un átomo de Al tiene solamente *tres* electrones de valencia, forma enlaces regulares con pares de electrones con tres átomos de Si vecinos y un enlace con un solo electrón con un cuarto átomo de Si. Un electrón es promovido fácilmente desde la banda de valencia a un átomo de Al en el nivel aceptor, formando un ion negativo Al^-. Cuando ocurre esto, se crea un *agujero positivo* en la banda de valencia. Como la conductividad eléctrica en este tipo de semiconductores consiste fundamentalmente en la migración de agujeros positivos, se denomina semiconductor de *tipo p*.



▲ FIGURA 12.34 **Semiconductores de tipo-*p* y tipo-*n***
En un semiconductor con átomos dadores (por ejemplo, P en Si), el nivel dador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción. Los electrones (●) son promocionados fácilmente a la banda de conducción. El semiconductor es de tipo-*n*. En un semiconductor con átomos aceptores (por ejemplo Al en Si), el nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones (●) son promovidos fácilmente al nivel aceptor, dejando agujeros positivos (○) en la banda de valencia. El semiconductor es de tipo-*p*.



▲ **FIGURA 12.35 Célula fotovoltáica (solar) que utiliza semiconductores de silicio**

En la Figura 12.35 se indica cómo se utilizan los semiconductores en las células fotovoltáicas (solares). Una lámina fina de un semiconductor de tipo-*p* está en contacto con un semiconductor de tipo-*n* en una región denominada *unión*. Normalmente la migración de electrones y agujeros positivos a través de la unión es muy limitada, ya que tal migración conduciría a una separación de carga: los agujeros positivos cruzando la unión desde el semiconductor de tipo-*p* tendrían que alejarse de los iones inmóviles Al^-, y los electrones, cruzando desde el semiconductor de tipo-*n*, tendrían que alejarse de los iones inmóviles P^+.

Ahora imagine que el semiconductor de tipo-*p* recibe un haz de luz. Los electrones en la banda de valencia pueden absorber energía y ser promovidos a la banda de conducción, creando agujeros positivos en la banda de valencia. Los electrones de conducción, a diferencia de los iones positivos, pueden cruzar fácilmente la unión en los semiconductores de tipo-*n*. Esto produce un flujo de electrones, una corriente eléctrica. Los electrones pueden ser transportados por cables a un circuito externo (luces, motores eléctricos, etc.) y a veces devueltos al semiconductor de tipo-*p*, donde llenan los agujeros positivos. Además, la absorción de luz crea más electrones de conducción y agujeros positivos, y el proceso continúa mientras la célula solar reciba luz.

Resumen

La teoría de enlace de valencia considera un enlace covalente en función del solapamiento de orbitales atómicos de los átomos enlazados. Algunas moléculas pueden describirse mediante el solapamiento de orbitales simples, pero a menudo es necesaria la *hibridación* de orbitales. El esquema de hibridación elegido es el que produce una orientación de los orbitales híbridos que se ajusta a la geometría de grupos de electrones prevista por la teoría RPECV.

El solapamiento frontal de los orbitales da lugar a enlaces σ. El solapamiento lateral de los orbitales *p* da lugar a enlaces π. Los enlaces covalentes simples son enlaces σ. Un enlace doble consiste en un enlace σ y un enlace π. Un enlace triple consiste en un enlace σ y dos enlaces π. La forma geométrica de una especie está determinada por su esqueleto de enlaces σ, no por sus enlaces π.

En la teoría de orbitales moleculares, los electrones se asignan a orbitales moleculares. El número y tipo de orbitales moleculares están relacionados con los orbitales atómicos de los que proceden. La densidad de carga electrónica entre los átomos es alta en los orbitales moleculares enlazantes y muy baja en los antienlazantes. El orden de enlace es la mitad de la diferencia entre el número de electrones en orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares y el método aufbau pueden utilizarse para describir la estructura electrónica de una molécula, de forma semejante a lo que se hizo para las configuraciones electrónicas de los átomos en el Capítulo 9.

El enlace en la molécula de benceno, C_6H_6, se basa en el concepto de orbitales moleculares deslocalizados. Estos orbitales son regiones de alta densidad de carga electrónica que se extienden a varios átomos en una molécula. Los orbitales moleculares deslocalizados también proporcionan una alternativa al concepto de resonancia para otras moléculas e iones.

Finalmente, la teoría de orbitales moleculares, en la forma llamada teoría de bandas, puede aplicarse a metales, semiconductores y aislantes. La teoría de bandas proporciona explicación a la conductividad térmica y eléctrica, la facilidad de deformación y el lustre característico de los metales. También explica el color de los semiconductores y que sus conductividades eléctricas aumenten con la temperatura.

Ejemplo de recapitulación

La azida de hidrógeno, HN_3, y sus sales, azidas metálicas, son sustancias inestables que se utilizan en detonadores de explosivos potentes. La azida de sodio, NaN_3, se utiliza en los sistemas de seguridad de bolsas de aire en automóviles (*véase Atención a...* del Capítulo 6). En los siguientes datos bibliográficos para el HN_3, los subíndices a, b y c distinguen los tres átomos N uno de otro). Longitudes de enlace : $N_a—N_b$ = 124 pm; $N_b—N_c$ = 113 pm. Ángulos de enlace: $H—N_a—N_b$ = 112,7°; $N_a—N_b—N_c$ = 180°.

Escriba dos estructuras que contribuyan al híbrido de resonancia para el HN_3, y describa la hibridación posible y un esquema de enlace para cada estructura.

1. *Compare las longitudes de enlace con los valores de la Tabla 11.1.* En la Tabla 11.2 se encuentran los valores medios de longitudes de enlace para los enlaces N-N, que son 145 pm para un enlace sencillo, 123 pm para un enlace doble y 110 pm para un enlace triple. Por tanto, es probable que el enlace $N_a—N_b$ (124 pm) tenga un carácter considerable de doble enlace, y el enlace $N_b—N_c$ (113 pm) tenga un carácter considerable de triple enlace.

2. *Escriba las estructuras posibles de Lewis.* La molécula HN_3 tiene un total de 16 electrones de valencia en 8 pares de electrones. Las estructuras posibles de Lewis tienen los átomos N_a y N_b como átomos centrales, los átomos N_c y H como átomos terminales, y los enlaces reflejan las longitudes de enlace observadas (parte 1).

(I) $H—\ddot{N}_a=N_b=\ddot{N}_c$ (II) $H—\ddot{N}_a—N_b\equiv N_c$

3. *Determine los esquemas de hibridación para los átomos centrales.* De acuerdo con la teoría RPECV, en las dos estructuras (I) y (II), la geometría de grupos de electrones alrededor de N_b es lineal. Esto corresponde a hibridacion *sp*. En la estructura (I) la geometría de grupos de electrones alrededor de N_a es trigonal plana, correspondiente a hibridación sp^2; en la estructura (II), la geometría de grupos de electrones alrededor de N_a es tetraédrica, correspondiente a hibridación sp^3. Estos esquemas, de hibridación, los solapamientos de orbitales y las estructuras geométricas de las dos estructuras resonantes se indican a continuación.

σ: $H(1s)—N_a(sp^2)$ π: $N_a(2p)—N_b(2p)$
π: $N_b(2p)—N_c(2p)$
$H—N_a=N_b=N_c$
σ: $N_a(sp^2)—N_b(sp)$ σ: $N_b(sp)—N_c(2p)$

Estructura (I)

σ: $H(1s)—N_a(sp^3)$ σ: $N_a(sp^3)—N_b(sp)$
π: $N_b(2p)—N_c(2p)$
$H—N_a—N_b\equiv N_c$
π: $N_b(2p)—N_c(2p)$
σ: $N_b(sp)—N_c(2p)$

Estructura (II)

Términos clave

enlace π (12.4)
enlace σ (12.4)
hibridación (12.3)
método de enlace de valencia (12.2)
orbital híbrido (12.3)
orbital híbrido *sp* (12.3)
orbital híbrido sp^2 (12.3)
orbital híbrido sp^3 (12.3)
orbital híbrido sp^3d (12.3)
orbital híbrido sp^3d^2 (12.3)
orbital molecular deslocalizado (12.6)
orbital molecular enlazante (12.5)
orbitales moleculares antienlazantes (12.5)
orden de enlace (12.5)
teoría de bandas (12.7)
teoría de orbitales moleculares (12.5)

Cuestiones de repaso

1. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** orbital híbrido sp^2; **(b)** σ^*_{2p}; **(c)** orden de enlace; **(d)** enlace π.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas: **(a)** hibridación de orbitales atómicos; **(b)** esqueleto de enlaces σ; **(c)** estructuras de Kekulé del benceno, C_6H_6; **(d)** teoría de bandas del enlace metálico.

3. Explique las diferencias importantes entre los términos de cada uno de los siguientes pares: **(a)** enlaces σ y π; **(b)** electrones localizados y deslocalizados; **(c)** orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes; **(d)** metal y semiconductor.

4. El ángulo de enlace medido en el H_2Se es 91°. ¿Cuáles son los orbitales de los átomos de H y Se que pueden estar implicados en el solapamiento de orbitales en los enlaces H—Se? Justifique la respuesta.

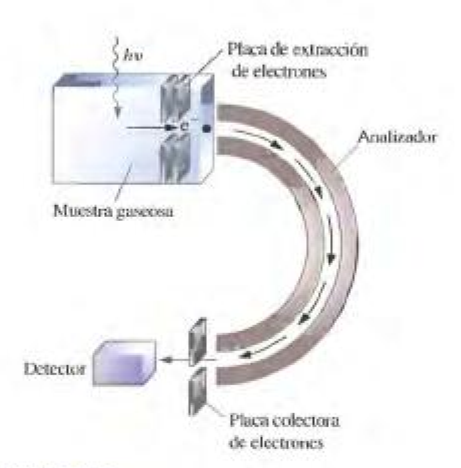
5. ¿En cuál de las siguientes especies espera encontrar hibridación sp^2 para el átomo central? Explíquelo. CO_3^{2-}, SO_2, CCl_4, CO, NO_2^-.

Atención a... Espectroscopia fotoelectrónica



▲ Espectrómetro fotoelectrónico o XPS

En el Capítulo 9 se describió el efecto fotoeléctrico al considerar la naturaleza corpuscular de los fotones. Suponga que en lugar de hacer incidir luz sobre la superficie de un metal, se hacen pasar fotones a través de una muestra gaseosa de moléculas como CO o N_2. ¿Qué puede suceder? Si la energía de los fotones es mayor que la energía de los orbitales ocupados en las moléculas, los electrones saldrán de estos orbitales con una energía cinética que podemos medir. Esta medida se puede hacer de manera similar a la descrita en el Capítulo 9.

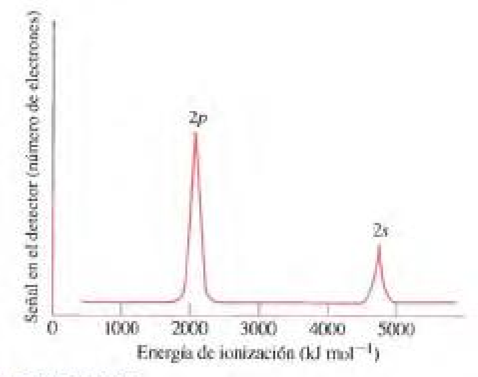


▲ FIGURA 12.36
Esquema de un espectrofotómetro electrónico

En la Figura 12.36 se muestra el montaje de un típico experimento espectroscópico. Los electrones emitidos se hacen pasar a través de un analizador electrostático donde la fuerza del campo puede variar de forma que los electrones se dirijan a un detector y dar una señal. Podemos utilizar la fuerza del campo necesaria para obtener una señal y calcular la velocidad de los electrones emitidos. Después, podemos calcular la energía cinética de los electrones y, a continuación, la energía del orbital del que proceden los electrones.

$$E_{\text{orbital}} = h\nu - E_{\text{cinética}}$$

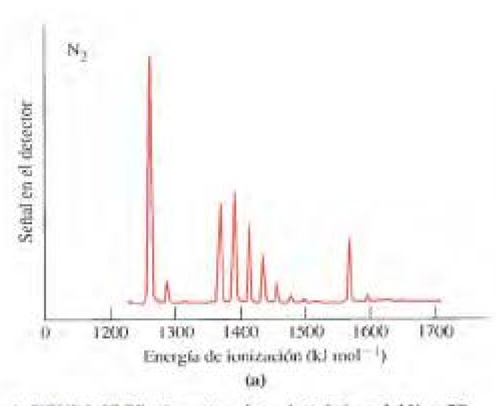
Normalmente, se utilizan fotones emitidos por iones He^+ excitados que tienen una energía de 2104 kJ mol^{-1}. Para energías mayores, podemos utilizar fotones emitidos por estados excitados de otros átomos, o podemos utilizar rayos X. Para comprender porqué necesitamos fotones de diferentes energías, considere el espectro fotoelectrónico de los átomos de neón obtenido con radiación de 11.900 kJ mol^{-1}, a partir de Mg excitado, que se muestra en la Figura 12.37. El espectro fotoelectrónico consiste en dos picos, uno a 2080 kJ mol^{-1} y el otro a 4680 kJ mol^{-1}, que corresponden a los orbitales $2p$ y $2s$, respectivamente. La energía del orbital $1s$ es 75.000 kJ mol^{-1}, y en consecuencia, los electrones no pueden ser emitidos desde este orbital por la radiación utilizada. Se necesitan los rayos X para arrancar los electrones $1s$. El espectro fotoelectrónico de la Figura 12.37 confirma la estructura orbital del neón.

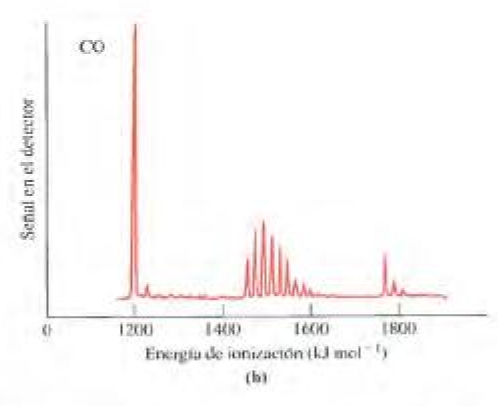


▲ FIGURA 12.37
El espectro fotoelectrónico del Ne
La estructura de orbitales de los electrones de valencia del Ne. Los electrones internos $1s$, a veces, denominados "core", muestran un pico a la derecha del pico $2s$ si se emplea radiación de energía suficiente. La energía de enlace de los electrones $1s$ en el Ne es 75000 kJ mol^{-1}.

De forma similar, podemos utilizar la espectroscopia fotoelectrónica para confirmar la estructura de orbitales de las moléculas. Los espectros fotoelectrónicos del N_2 y CO obtenidos con radiación de 2104 kJ mol^{-1} se muestran de forma esquemática en la Figura 12.38. Lo primero que observamos es que hay muchas más líneas que en el espectro de neón. Esto es debido a que las moléculas tienen vibraciones. Las vibraciones de las moléculas están cuantizadas, igual que los movimientos electrónicos. La excitación de las vibraciones moleculares cuantizadas conduce a una mayor pérdida de energía por los fotones ionizantes y esto, a su vez, conduce a unos valores de energía cinética que corresponden a una determinada ionización. El espaciado entre estos picos adicionales corresponde a la energía necesaria para excitar las vibraciones. La presencia de estos picos vibracionales es muy indicativa del tipo de orbitales de los que proceden los electrones, si son orbitales enlazantes σ (fuertes), orbitales enlazantes π (de fuerza moderada), o pares de electrones solitarios (no enlazantes) en orbitales de tipo σ. De forma aproximada, cuantos más picos vibracionales se observan, más fuerte es el orbital enlazante. En el espectro fotoelectrónico del N_2, la primera ionización produce muy pocas líneas vibracionales y corresponden a la ionización de un par solitario en un orbital de tipo σ. La segunda ionización tiene una estructura mucho más rica, que sugiere, como era de esperar, que la ionización corresponde a un orbital π enlazante. La tercera ionización muestra también cierta estructura y corresponde a la ionización desde el orbital σ enlazante.

Así, la espectroscopia fotoelectrónica confirma la estructura de los orbitales en las moléculas, pero también señala contradicciones en un análisis simple de los espectros fotoelectrónicos, basados en una descripción de orbitales. Por ejemplo, la similitud de los espectros de N_2 y CO sugiere que la ionización desde los orbitales σ y π se produce en el mismo orden en las dos moléculas. Los diagramas de orbitales de estas moléculas sugieren que debería observarse el orden inverso. Sin embargo, así es la naturaleza de la ciencia. Con frecuencia se necesitan teorías mejores para explicar todos los aspectos de nuestros experimentos.





▲ **FIGURA 12.38 Espectros fotoelectrónicos del N_2 y CO**
La estructura de orbitales de los electrones de valencia de **(a)** N_2 y **(b)** CO. Comparándolos con el espectro fotoelectrónico del Ne, los picos extra corresponden a excitaciones vibracionales en las moléculas, que también están cuantizadas.

6. Sólamente una de las siguientes afirmaciones sobre el enlace en los compuestos con carbono, hidrógeno y oxígeno, es correcta. Identifique la afirmación correcta e indique los errores en las demás: **(a)** todos los enlaces oxígeno-hidrógeno son enlaces π; **(b)** todos los enlaces carbono-hidrógeno son enlaces σ; **(c)** todos los enlaces carbono-carbono consisten en un enlace σ y un enlace π; **(d)** todos los enlaces carbono-carbono son enlaces π.

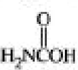
7. De la misma manera que en el Ejemplo 12.1, describa la probable estructura y el enlace en **(a)** HI; **(b)** BrCl; **(c)** H_2Se; **(d)** OCl_2.

8. Explique porqué la estructura molecular del BF_3 no puede describirse adecuadamente mediante el solapamiento de orbitales puros *s* y *p*.

9. De la misma manera que en la Figura 12.15, indique las estructuras de las siguientes moléculas mediante el solapamiento de orbitales atómicos simples y orbitales híbridos: **(a)** CH_2Cl_2; **(b)** OCN^-; **(c)** BF_3.

10. Relacione cada una de las siguientes especies con una de estas hibridaciones: sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2. **(a)** PF_6^-; **(b)** COS; **(c)** $SiCl_4$; **(d)** NO_3^-; **(e)** AsF_5.

11. Proponga la hibridación del átomo central que sea compatible con los enlaces formados por cada una de la siguientes moléculas: **(a)** cianuro de hidrógeno, HCN; **(b)** alcohol metílico, CH_3OH; **(c)** acetona, $(CH_3)_2CO$; **(d)** ácido carbámico,



12. De las siguientes moléculas e iones, indique las que son lineales, las planas y las que tienen otra geometría. A continuación proponga la hibridación de sus átomos centrales. **(a)** $Cl_2C{=}CCl_2$; **(b)** $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$; **(c)** $F_3C{-}C{\equiv}N$; **(d)** $[S{-}C{\equiv}N]^-$.

13. Para las siguientes moléculas escriba las estructuras de Lewis, y después identifique los enlaces σ y π. **(a)** HCN; **(b)** C_2N_2; **(c)** $CH_3CHCHCCl_3$; **(d)** HONO.

14. Represente el enlace en la molécula de dióxido de carbono, CO_2, mediante **(a)** una estructura de Lewis y; **(b)** el método de enlace de valencia, identificando los enlaces σ y π, la hibridación necesaria y el solapamiento de orbitales.

15. ¿Cuál es el número total de **(a)** enlaces σ y **(b)** enlaces π en la molécula CH_3NCO?

16. Para los siguientes pares de orbitales moleculares indique el que pueda tener la energía más baja y el motivo de su elección. **(a)** σ_{1s} o σ^*_{1s}; **(b)** σ_{2s} o σ_{2p}; **(c)** σ^*_{1s} o σ_{2s}; **(d)** σ_{2p} o σ^*_{2p}.

17. ¿Cuál de las siguientes moléculas diatómicas puede tener la mayor energía de enlace, Li_2 o C_2? Explíquelo.

18. Para cada una de las siguientes especies C_2^+, O_2^-, F_2^+, y NO^+

(a) Escriba el diagrama de orbitales moleculares (como en el Ejemplo 12.6).

(b) Determine el orden de enlace y establezca si pueden ser especies estables o inestables.

(c) Determine si la especie es diamagnética o paramagnética, y si es paramagnética, indique el número de electrones desapareados.

19. De los siguientes términos, conductor eléctrico, aislante, semiconductor, elija el que caracterice mejor cada uno de los siguientes materiales: **(a)** acero inoxidable; **(b)** cloruro de sodio sólido; **(c)** azufre; **(d)** germanio; **(e)** agua de mar; **(f)** iodo sólido.

20. ¿En qué tipo de material es mayor la energía interbandas, entre la banda de valencia y la de conducción: metal, semiconductor o aislante? Explíquelo.

Ejercicios

Método de enlace de valencia

21. Indique algunas razones por las que el método de enlace de valencia es superior a las estructuras de Lewis para describir los enlaces covalentes.

22. Establezca porqué es necesario hibridar los orbitales atómicos cuando se aplica el método de enlace de valencia. Es decir, ¿por qué hay tan pocas moléculas que pueden describirse únicamente mediante el solapamiento de orbitales atómicos puros?

23. Describa la geometría molecular del H_2O sugerida por cada uno de los siguientes métodos: **(a)** teoría de Lewis; **(b)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos simples; **(c)** teoría RPECV; **(d)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos híbridos.

24. Describa la geometría molecular del CCl_4 según cada uno de los siguientes métodos: **(a)** teoría de Lewis; **(b)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos simples; **(c)** teoría RPECV; **(d)** método de enlace de valencia utilizando orbitales atómicos híbridos.

25. Para cada una de las siguientes especies identifique el átomo o átomos centrales y proponga la hibridación de este átomo o átomos. **(a)** CO_2; **(b)** $HONO_2$; **(c)** ClO_3^-; **(d)** BF_4^-.

26. Proponga una estructura de Lewis aceptable, la estructura geométrica y la hibridación en la molécula de NSF.

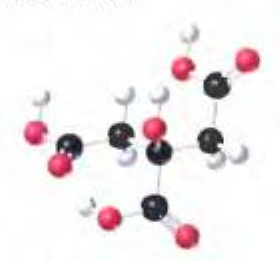
27. Describa la hibridación del átomo de Cl central en la molécula de ClF_3 que sea consistente con la forma geométrica descrita en la Tabla 11.1. ¿Qué orbitales del átomo de Cl están implicados en los solapamientos y cuáles están ocupados por pares de electrones solitarios?

28. Describa la hibridación del átomo central de S en la molécula de SF_4 que sea consistente con la forma geométrica descrita en la Tabla 11.1. ¿Qué orbitales del átomo de S están implicados en los solapamientos y cuáles están ocupados por pares de electrones solitarios?

29. Utilice el método de la Figura 12.16 para representar el enlace en cada una de las siguientes moléculas: **(a)** CCl_4; **(b)** ONCl; **(c)** HONO; **(d)** $COCl_2$.

30. Utilice el método de la Figura 12.16 para representar el enlace en cada uno de los siguientes iones: **(a)** NO_2^-; **(b)** I_3^-; **(c)** $C_2O_4^{2-}$; **(d)** HCO_3^-.

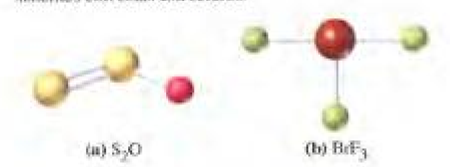
31. El modelo molecular que se muestra a continuación representa al ácido cítrico, un componente del zumo de los cítricos. Utilizando el método de la Figura 12.16, represente el enlace en esta molécula indicando los esquemas de hibridación y los solapamientos de orbitales.



32. El ácido málico es un ácido orgánico común que se encuentra en las manzanas y otras frutas sin madurar. Con ayuda del modelo molecular que se muestra a continuación, represente el enlace en esta molécula indicando la hibridación y el solapamiento de los orbitales.

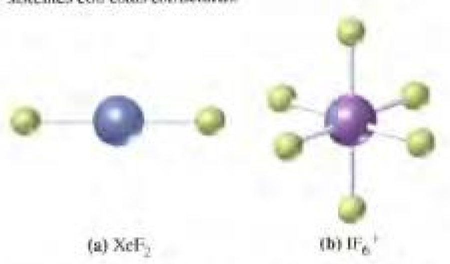


33. A continuación se muestran dos modelos de bolas y barras. Describa la hibridación y el solapamiento de los orbitales consistentes con estas estructuras.



(a) S_2O **(b)** BrF_3

34. A continuación se muestran dos modelos de bolas y barras. Describa la hibridación y el solapamiento de los orbitales consistentes con estas estructuras.



(a) XeF_2 **(b)** IF_6^+

35. Proponga un esquema de enlace que sea consistente con la estructura del propinal.
(*Sugerencia*: consulte la Tabla 11.2 para confirmar el carácter múltiple de algunos de los enlaces.)

H—C—C—C(=O)—H; 123°; 120°; 121 pm; 106 pm; 146 pm; 120,4 pm; 108 pm

36. La estructura de la molécula aleno, CH_2CCH_2, se muestra a continuación. Proponga la hibridación de los átomos de C en esta molécula.

H H C=C=C H H

Teoría de orbitales moleculares

37. Explique la diferencia fundamental en la forma de describir un enlace covalente mediante el método de enlace de valencia y la teoría de orbitales moleculares.

38. Describa el orden de enlace del carbono diatómico, C_2, con la teoría de Lewis y la teoría de orbitales moleculares y explique porqué los resultados son diferentes.

39. La molécula de $N_2(g)$ tiene una energía de enlace excepcionalmente alta. ¿Cuál de las dos especies N_2^+ o N_2^{2+} considera que debe ser estable en estado gaseoso? Explíquelo.

40. Se ha comprobado el paramagnetismo de la molécula B_2 en estado gaseoso. Explique porqué esta observación confirma que los orbitales π_{2p} tienen una energía menor que el orbital σ_{2p} para el B_2.

41. En la discusión sobre el enlace no se ha visto un orden de enlace más alto que el triple. Utilice los diagramas de niveles de energía de la Figura 12.24 para demostrar que esto es lo previsto por la teoría.

42. ¿Es correcto decir que cuando una molécula diatómica pierde un electrón la energía de enlace siempre disminuye; es decir, que el enlace siempre se hace más débil? Explíquelo.

43. Suponga que se pueden aplicar los diagramas de niveles de energía de la Figura 12.24 y escriba los diagramas de orbitales moleculares posibles para las siguientes especies diatómicas *heteronucleares*: **(a)** NO; **(b)** NO^+; **(c)** CO; **(d)** CN; **(e)** CN^-; **(f)** CN^+; **(g)** BN.

44. Hemos utilizado el término "isoelectrónico" para referirnos a átomos con configuraciones electrónicas idénticas. En la teoría de orbitales moleculares este término puede aplicarse también a especies moleculares. ¿Qué especies del Ejercicio 43 son isoelectrónicas?

45. Suponga que los diagramas de niveles de energía de la Figura 12.24 se aplican a los iones diatómicos NO^+ y N_2^+.
(a) Calcule el orden de enlace de cada uno de ellos.
(b) ¿Cuál de estos iones es paramagnético?, ¿y cuál diamagnético?
(c) ¿Cuál de estos iones piensa que debe tener mayor longitud de enlace? Explíquelo.

46. Suponga que los diagramas de niveles de energía de la Figura 12.24 se aplican a los iones diatómicos CO^+ y CN^-.
(a) Calcule el orden de enlace de cada uno de ellos.
(b) ¿Cuál de estos iones es paramagnético? ¿y cuál diamagnético?
(c) ¿Cuál de estos iones cree que tiene mayor longitud de enlace ? Explíquelo.

Orbitales moleculares deslocalizados

47. Explique porqué el concepto de orbitales moleculares deslocalizados es esencial para comprender el enlace en la molécula de benceno, C_6H_6.

48. Explique cómo es posible evitar el concepto de resonancia utilizando la teoría de orbitales moleculares.

49. ¿En cuál de las siguientes moléculas se pueden encontrar orbitales moleculares deslocalizados: **(a)** C_2H_4; **(b)** SO_2; **(c)** H_2CO? Explíquelo.

50. ¿En cuál de los siguientes iones espera encontrar orbitales moleculares deslocalizados: **(a)** HCO_2^-; **(b)** CO_3^{2-}; **(c)** CH_3^+? Explíquelo.

Enlace metálico

51. ¿Qué factores son especialmente importantes para determinar si una sustancia tiene propiedades metálicas? **(a)** número atómico; **(b)** masa atómica; **(c)** número de electrones de valencia; **(d)** número de orbitales atómicos vacantes; **(e)** número total de capas electrónicas en el átomo. Explíquelo.

52. Basándose en las configuraciones electrónicas del estado fundamental de los átomos, ¿cómo espera que sean los puntos de fusión y la dureza del sodio, hierro y zinc, de forma comparativa? Explíquelo.

53. ¿Cuántos niveles de energía están presentes en la banda de conducción 3*s* de un monocristal de sodio que pesa 26,8 mg? ¿Cuántos electrones están presentes en esta banda?

54. El magnesio es un excelente conductor eléctrico, aunque tiene una subcapa 3*s* llena con la configuración electrónica: $[Ne]3s^2$. Utilice la teoría de bandas para explicar porqué el magnesio conduce la electricidad.

Semiconductores

55. ¿Cuáles de las siguientes sustancias darían lugar a un semiconductor de tipo-*p* si se le añade, en cantidades de trazas, al silicio: **(a)** azufre, **(b)** arsénico, **(c)** plomo, **(d)** boro, **(e)** arseniuro de galio, **(f)** galio? Explíquelo.

56. ¿Cuáles de las siguientes sustancias darían lugar a un semiconductor de tipo-*n* si se le añade, en cantidades de trazas, al germanio: **(a)** azufre, **(b)** aluminio, **(c)** estaño, **(d)** sulfuro de cadmio, **(e)** arsénico, **(f)** arseniuro de galio? Explíquelo.

57. El efecto de la variación de la temperatura en la conductividad eléctrica del silicio ultrapuro es bastante diferente al efecto en el silicio que contiene trazas de arsénico. ¿Por qué sucede esto?

58. Explique porqué la conductividad eléctrica de un semiconductor aumenta significativamente si hay presentes trazas de átomos dadores o aceptores, pero no cambia si ambos están presentes en la misma cantidad?

59. La energía interbandas, ΔE para el silicio es 110 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda mínima que puede elevar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción en el silicio? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz?

60. Explique porqué la luz solar de la Figura 12.35 funciona en un amplio intervalo de longitudes de onda en lugar de una longitud de onda única ¿es este un fenómeno frecuente cuando están implicados efectos cuánticos?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

61. La estructura de Lewis del N_2 indica que el enlace nitrógeno-nitrógeno es un enlace covalente triple. Otras evidencias sugieren que el enlace σ en esta molécula implica el solapamiento de orbitales híbridos *sp*.
(a) Dibuje los diagramas de orbitales de los átomos de N para describir el enlace en el N_2.
(b) ¿Puede describirse este enlace con la hibridación sp^2 o sp^3 de los átomos de N? ¿Puede describirse el enlace en la molécula de N_2 mediante orbitales sin hibridar? Explíquelo.

62. Demuestre que tanto el método de enlace de valencia como la teoría de orbitales moleculares explican la existencia de la molécula covalente Na_2 en estado gaseoso. ¿Se podría predecir la molécula Na_2 mediante la teoría de Lewis?

63. Un grupo de espectroscopistas cree que han detectado una de las siguientes moléculas: NeF, NeF^+, o NeF^-. Suponga que se aplican los diagramas de niveles de energía de la Figura 12.24 y describa el enlace en estas moléculas. Indique cuáles de estas especies pueden haber observado los espectroscopistas.

64. La teoría de Lewis explica de forma satisfactoria el enlace en el compuesto iónico K_2O. Sin embargo, no explica fácilmente la formación de los compuestos iónicos superóxido de potasio, KO_2 y peróxido de potasio, K_2O_2.
(a) Demuestre que la teoría de orbitales moleculares puede explicarlas.
(b) Escriba las estructuras de Lewis consistentes con esta explicación.

65. El compuesto sexquióxido de potasio tiene la fórmula empírica K_2O_3. Demuestre que este compuesto se puede describir mediante una combinación apropiada de los iones potasio, peróxido y superóxido. Escriba una estructura de Lewis para la unidad fórmula de este compuesto.
(*Sugerencia:* tome también como referencia el Ejercicio 64.)

66. Dibuje una estructura de Lewis para la molécula de urea $CO(NH_2)_2$ y determine su forma geométrica con la teoría RPECV. Después revise su respuesta sabiendo que todos los átomos se encuentran en el mismo plano y que todos los ángulos de enlace son de 120°. Proponga la hibridación y el enlace consistente con estas observaciones experimentales.

67. El nitrato de metilo, CH_3NO_3, se utiliza como propulsor en los cohetes. El esqueleto estructural de la molécula es CH_3ONO_2. El átomo de N y los tres átomos de O se encuentran en el mismo plano, pero el grupo CH_3 no está en el mismo plano que el grupo NO_3. El ángulo de enlace C—O—N es 105° y el ángulo de enlace O—N—O es 125°. La longitud de uno de los enlaces nitrógeno-oxígeno es 136 pm y la de los otros dos 126 pm.
(a) Dibuje un esquema de la molécula indicando su forma geométrica.
(b) Etiquete todos los enlaces de la molécula como σ y π e indique los probables solapamientos entre los orbitales implicados.
(c) Explique porqué no son iguales todas las longitudes de enlace nitrógeno-oxígeno.

68. El nitrato de flúor, $FONO_2$, es un agente oxidante utilizado como propulsor de cohetes. En los siguientes datos bibliográficos para el FO_aNO_2, el subíndice "a" indica que este átomo de O es diferente de los otros dos.
Longitudes de enlace: N—O = 129 pm; N—O_a = 139 pm; O_a—F = 142 pm
Ángulos de enlace: O—N—O = 125°; F—O_a—N = 105°
El plano NO_aF es perpendicular al plano O_2NO_a.
Utilice estos datos para construir una o más estructuras de Lewis, un esquema tridimensional de la molécula y un esquema de enlace posible que muestre la hibridación y los solapamientos de orbitales.

69. Dibuje una estructura o estructuras de Lewis para el ion nitrito, NO_2^-. Después proponga un esquema de enlace para describir los enlaces σ y π de este ion. ¿Qué conclusión puede sacar sobre el número y tipos de orbitales moleculares π en este ion? Explíquelo.

70. En la reacción que se muestra a continuación, se produce la transferencia de un ion fluoruro desde el ClF_3 al AsF_5 para formar los iones ClF_2^+ y AsF_6^-. Como resultado, debe cambiar la hibridación de cada uno de los átomos centrales. Indique para cada molécula de reactivo e ion producto **(a)** su estructura geométrica y **(b)** la hibridación de su átomo central.

$$ClF_3 + AsF_5 \longrightarrow (ClF_2^+)(AsF_6^-)$$

71. En estado gaseoso, las moléculas de HNO_3 tienen dos distancias de enlace nitrógeno-oxígeno de 121 pm y una de 140 pm. Dibuje una estructura o estructuras de Lewis posibles que reflejen este hecho, y proponga un esquema de enlace como en la Figura 12.16.

72. La especie He_2 no existe como molécula estable, pero hay evidencia de la formación de esta molécula entre átomos de He excitados electrónicamente. Escriba un diagrama de orbitales moleculares que tenga en cuenta este hecho.

73. La molécula de formamida, $HCONH_2$ tiene los siguientes ángulos de enlace aproximados: H—C—O, 123°; H—C—N, 113°; N—C—O, 124°; C—N—H, 119°; H—N—H, 119°. La longitud del enlace C—N es 138 pm. Se pueden escribir dos estructuras de Lewis para esta molécula siendo la verdadera estructura un híbrido de resonancia de las dos. Proponga la hibridación y los enlaces en cada estructura.

74. La piridina, C_5H_5N, se utiliza en la síntesis de vitaminas y drogas. La molécula se puede considerar derivada de la molécula de benceno por sustitución de una unidad CH por un átomo de N. Dibuje los diagramas de orbitales que muestren los orbitales de los átomos C y N implicados en los enlaces σ y π de la piridina. ¿Cuántos orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes de tipo π están presentes? ¿Cuántos electrones deslocalizados hay?

75. Una de las características de los orbitales moleculares antienlazantes es la presencia de un plano nodal. ¿Cuáles de los orbitales moleculares enlazantes considerados en este capítulo tienen planos nodales? Explique cómo un orbital molecular puede tener un plano nodal y aún así ser un orbital molecular enlazante.

76. El ion F_2Cl^- es lineal pero el ion F_2Cl^+ es angular. Describa la hibridación del átomo central de Cl consistente con estas estructuras diferentes.

77. La melamina es un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno utilizado en la fabricación de adhesivos, recubrimientos protectores y acabados textiles (como tejidos inarrugables o de "lavar y poner"). Su composición centesimal, en masa, es 28,57% de C, 4,80% de H, y 66,64% de N. La molécula de melamina se caracteriza por un anillo de seis miembros con átomos de carbono y nitrógeno alternados. La mitad de los átomos de nitrógeno y todos los átomos de H se encuentran fuera del anillo. **(a)** Escriba una estructura de Lewis posible para la melamina, **(b)** describa el enlace en esta molécula por el método de enlace de valencia, y **(c)** describa el enlace en el sistema del anillo mediante la teoría de orbitales moleculares.

78. El cianoacetato de etilo, un producto químico utilizado en la síntesis de colorantes y productos farmacéuticos, tiene la siguiente composición centesimal, en masa: 53,09% de C, 6,24% de H, 12,39% de N, y 28,29% de O. Indique un esquema de enlace para esta sustancia, de la misma forma que en la Figura 12.16. El esquema debe indicar los solapamientos de orbitales, los enlaces σ y π y los ángulos de enlace esperados.

79. Un determinado monómero utilizado en la síntesis de polímeros tiene un átomo de nitrógeno y la siguiente composición centesimal en masa: 67,90% de C, 5,70% de H y 26,40% de N. Haga un esquema de la probable estructura geométrica de esta molécula con los valores esperados de todas las longitudes y ángulos de enlace.

80. La dimetilglioxima (DMG) es un compuesto de carbono, nitrógeno e hidrógeno con una masa molecular de 116,12 u. En un análisis de combustión, una muestra de 2,464 g de DMG produce 3,735 g de CO_2 y 1,530 g de H_2O. En otro experi-

mento separado, el nitrógeno de una muestra de 1,868 g de DMG se convierte en NH_3(g) que se neutraliza haciéndolo pasar por 50,00 mL de H_2SO_4(aq) 0,3600 M. Después de la neutralización del NH_3, el exceso de H_2SO_4(aq) necesita 18,63 mL de NaOH(aq) 0,2050 M para su neutralización. Utilizando estos datos, determine: **(a)** la estructura de Lewis más aceptable para la dimetilglioxima, **(b)** un esquema de los posibles enlaces, según la Figura 12.16.

81. Una célula solar que tiene un 15% de eficiencia en la conversión de energía solar a eléctrica, produce un flujo de energía de 1,00 kW/m^2 cuando se expone a luz solar intensa. Si la célula tiene un área de 40,0 cm^2:

(a) ¿Cuál es la potencia de salida de la célula en vatios?

(b) Si la potencia calculada en (a) se obtiene con una diferencia de potencial de 0,45 V, ¿cuánta corriente produce la célula?

82. El 2,4-diisocianato de tolueno se utiliza en la fabricación de espuma de poliuretano. Su fórmula estructural se muestra a continuación. Describa la hibridación de los átomos marcados con un asterisco e indique los valores de los ángulos de enlace marcados con α y β.

CH$_3$ — N — C* — O (α, β) — NCO

83. El anión I_4^{2-} es lineal, y el anión I_5^- tiene forma de V, con un ángulo de 95° entre los dos trazos de la V. Proponga la hibridación de los átomos centrales de estos iones que sea consistente con estas observaciones.

Problemas de seminario

84. La energía de resonancia es la diferencia de energía entre una molécula real, un híbrido de resonancia y su estructura resonante más importante. Para determinar la energía de resonancia del benceno podemos determinar la energía de enlace del benceno y la correspondiente a una de las estructuras de Kekulé. La energía de resonancia es la diferencia entre estas dos magnitudes.

(a) Utilice los datos del Apéndice D para determinar la entalpía de hidrogenación del benceno líquido a ciclohexano líquido.

(b) Utilice los datos del Apéndice D para determinar la entalpía de hidrogenación del ciclohexeno líquido a ciclohexano líquido.

+ H_2(g) $\longrightarrow$

Para la entalpía de formación del ciclohexeno líquido, utilice $\Delta H_f^\circ = -38{,}5$ kJ/mol.

(c) Suponga que la entalpía de hidrogenación de 1,3,5-ciclohexatrieno es tres veces mayor que la del ciclohexeno y calcule la energía de resonancia del benceno.

(d) Otra forma de determinar la energía de resonancia es mediante las energías de cada enlace. Utilice las energías de enlace de la Tabla 11.3 para determinar el cambio de entalpía total necesaria para romper todos los enlaces en una estructura de Kekulé del benceno. A continuación, determine el cambio de entalpía para la disociación del C_6H_6(g) en átomos gaseosos utilizando los datos de la Tabla 11.3 y el Apéndice D. Después, calcule la energía de resonancia del benceno.

85. La corriente eléctrica alterna de 50 ciclos (AC) utilizada habitualmente en los hogares cambia de dirección 100 veces por segundo. Es decir, en un período de tiempo de un segundo, un terminal en un dispositivo eléctrico es positivo 50 veces y negativo 50 veces. En la corriente eléctrica continua (DC), el flujo entre terminales tiene únicamente una dirección. Un *rectificador* es un dispositivo que convierte la corriente alterna en corriente continua. Un tipo de rectificador es el de unión *p-n*. Habitualmente se encuentra incorporado en adaptadores que son necesarios en dispositivos electrónicos domésticos. En este rectificador, hay un semiconductor de tipo *p* en contacto con uno de tipo *n* en la unión *p-n*. Cada semiconductor está conectado a uno de los terminales de la corriente alterna.

Describa cómo funciona un rectificador. Es decir, demuestre que cuando los semiconductores se conectan a los terminales en una salida de AC, la mitad del tiempo se produce un gran flujo de carga y la mitad del tiempo no hay flujo de carga a través de la unión *p-n*.

86. El furano, C_4H_4O es una sustancia que procede de la cascarilla de la avena, mazorcas de maíz, y otros residuos de celulosa. Es un material de partida para la síntesis de otros productos químicos utilizados como medicamentos y herbicidas. La molécula de furano es plana y los átomos de C y O están unidos en un anillo pentagonal. Los átomos de H están unidos a los átomos de C. El comportamiento químico de la molécula sugiere que es un híbrido de resonancia con varias estructuras resonantes. Estas estructuras muestran que el carácter de doble enlace está asociado con el anillo completo mediante la nube de electrones π.

(a) Dibuje las estructuras de Lewis para algunas estructuras resonantes para el híbrido que acabamos de mencionar.

(b) Dibuje los diagramas de orbitales que muestran los orbitales implicados en los enlaces σ y π del furano.

(*Sugerencia:* sólo necesita utilizar una de las estructuras resonantes, la que no tiene cargas formales.)

(c) ¿Cuántos electrones π hay en la molécula de furano? Demuestre que este número de electrones π es el mismo independientemente de la estructura resonante que utilice en su razonamiento.

87. Como se vio en el 2° Apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 12.3, los orbitales híbridos *sp* son combinaciones algebráicas de los orbitales *s* y *p*. Las combinaciones adecuadas de los orbitales 2*s* y 2*p* son

$$\psi_1(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(2s) + \psi(2p_z)\right]$$

$$\psi_2(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(2s) - \psi(2p_z)\right]$$

(a) Para cada una de las funciones anteriores, construya un gráfico en coordenadas polares en el plano xz, de forma semejante a la Figura 9.24, por combinación de las funciones angulares apropiadas de la Tabla 9.1. En una representación polar, el valor de r/a_0 se toma como valor fijo, por ejemplo, 1. Describa las formas y fases de las diferentes regiones de los orbitales híbridos y compárelas con las mostradas en la Figura 12.10.
(b) Compruebe que las combinaciones empleadas en los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ dan orbitales híbridos semejantes pero apuntando en diferente dirección.
(c) Las combinaciones para los orbitales híbridos sp^2 en el plano xy son

$$\psi_1(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi(2s) + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\psi(2p_x)$$

$$\psi_2(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(2p_y)$$

$$\psi_3(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(2p_y)$$

Mediante representaciones polares, en el plano xy, demuestre que estas funciones corresponden a los híbridos sp^2 descritos en la Figura 12.8.



Ejercicios multimedia

88. La animación sobre la **Formación del enlace H_2** (*eCapítulo 12.2*) ilustra la formación del enlace covalente más simple en función de la energía y longitud de enlace. Describa la misma formación de enlace con el lenguaje del método de enlace de valencia, orbitales atómicos, solapamiento de orbitales y densidad electrónica.

89. En la animación sobre la **Hibridación** *(eCapítulo 12.3)*, los orbitales híbridos implicados en el enlace del NH_3 se identifican como orbitales sp^3. **(a)** Identifique las diferentes moléculas que implicarían orbitales híbridos sp y sp^2. **(b)** ¿Cuántos electrones están asociados en total, con el átomo central en cada caso?

90. **(a)** Construya un diagrama de niveles de energía para cada una de las geometrías mostradas en la animación sobre **Hibridación** *(eCapítulo 12.3)*. En cada caso, indique el nivel de energía y la ocupación de los orbitales atómicos en el átomo central, antes y después de la hibridación. **(b)** ¿Cuál es la relación general entre la energía de los orbitales hibridados y la energía de los orbitales atómicos que los originan?

91. En la actividad sobre la **Formación del enlace múltiple** del acetileno *(eCapítulo 12.4)*, vemos que el enlace se produce entre orbitales hibridados y sin hibridar. Utilizando el acetileno como modelo, indique el orbital que es ocupado por pares solitarios en la molécula diatómica del nitrógeno.

92. Para cada uno de los orbitales atómicos y moleculares representados en la actividad sobre **Orbitales moleculares** *(eCapítulo 12.5)*, **(a)** construya los diagramas de densidad de carga electrónica, una representación de la densidad frente a la distancia internuclear. **(b)** ¿Cuál es la diferencia fundamental entre los diagramas que describen los orbitales moleculares σ_{1s} y los σ^*_{1s}?

13 Líquidos, sólidos y fuerzas intermoleculares

Contenido



En esta escena de la Antártida, el agua existe en los tres estados de la materia, sólido en el iceberg, líquido en el mar, y gas en la atmósfera.

En el estudio de los gases, buscamos intencionadamente condiciones en las que las fuerzas entre las moléculas, fuerzas intermoleculares, fueran despreciables. Este método nos permitió describir los gases con la ecuación de los gases ideales y explicar su comportamiento con la teoría cinético-molecular de los gases.

Para describir los otros estados de la materia, líquidos y sólidos, debemos buscar situaciones en las que las fuerzas intermoleculares sean importantes y consideramos algunas propiedades interesantes de los líquidos y sólidos relacionadas con las intensidades de estas fuerzas. Comprender estas propiedades es un objetivo que merece la pena por sí mismo, ya que tienen importantes aplicaciones. Estudiando las fuerzas intermoleculares, también podemos comprender el *porqué* de las propiedades de algunos líquidos y sólidos e incluso podemos *predecir* algunas propiedades. No formularemos ninguna ecuación de estado general para los líquidos y sólidos; el tratamiento será menos matemático y más cualitativo que el de los gases.

▶ Dos de los muchos fenómenos naturales descritos en este capítulo son la estructura de los sólidos, más ordenada que la de los líquidos, y la variación de la densidad con el estado de la materia.

13.1 Fuerzas intermoleculares y algunas propiedades de los líquidos

▶ En la Figura 1.5 se compararon los sólidos, líquidos y gases a nivel macroscópico y microscópico.

En el estudio de los gases observamos que a presiones altas y temperaturas bajas las fuerzas intermoleculares hacen que el comportamiento del gas se separe de la idealidad. Cuando estas fuerzas son suficientemente fuertes, el gas condensa a líquido. Es decir, las fuerzas intermoleculares mantienen las moléculas suficientemente próximas como para que estén confinadas en un volumen definido, como se espera para el estado líquido.

Las fuerzas intermoleculares son importantes en la determinación de la tensión superficial y la viscosidad de un líquido, dos propiedades que se describen en esta sección. Otras propiedades de los líquidos que están estrechamente asociadas con las fuerzas intermoleculares se describirán en la Sección 13.2.

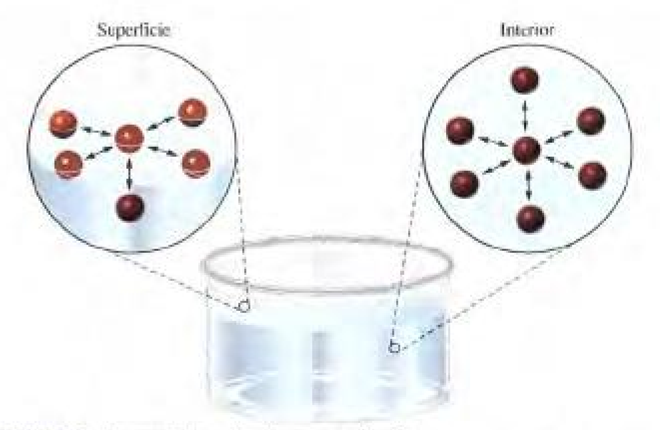
Tensión superficial



▲ FIGURA 13.1
Ilustración de un efecto de la tensión superficial
A pesar de ser más densa que el agua, la aguja flota en su superficie. La tensión superficial es una propiedad que justifica este comportamiento inesperado.

Observar una aguja flotando en el agua, como se muestra en la Figura 13.1, es sorprendente. El acero es mucho más denso que el agua y no debería flotar. Algo debe hacer superar la fuerza de gravedad sobre la aguja permitiendo que permanezca suspendida en la superficie del agua. La aguja flota gracias a una cualidad especial asociada con la superficie de un líquido.

La Figura 13.2 sugiere una diferencia importante en las fuerzas entre moléculas en el interior de un líquido y en la superficie: las moléculas del interior tienen más moléculas vecinas, hacia las que son atraídas por fuerzas intermoleculares, que las moléculas de la superficie. Este aumento de atracción por sus moléculas vecinas sitúa a las moléculas del interior del líquido en un estado de energía más bajo que una molécula de la superficie. Como consecuencia, en la medida de lo posible, las moléculas tratan de colocarse en el interior del líquido permaneciendo en la superficie el menor número posible. Por tanto, los líquidos tienen una tendencia a mantener un área superficial mínima, que se ve claramente en la formación de gotas esféricas en el agua de lluvia. Una esfera tiene la razón entre el área de la superficie y el volumen más pequeña que cualquier otra figura geométrica. Para aumentar el área de la superficie de un líquido se necesita que las moléculas se desplacen desde el interior a la superficie del líquido, y esto requiere realizar un



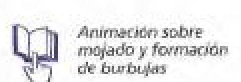
▲ FIGURA 13.2 **Fuerzas intermoleculares en un líquido**
Las moléculas en la superficie sólo son atraídas por otras moléculas de la superficie y por moléculas debajo de ésta. Las moléculas en el interior experimentan fuerzas desde las moléculas vecinas en todas las direcciones.

trabajo. La aguja de acero de la Figura 13.1 permanece suspendida en la superficie del agua porque el trabajo que ejerce la fuerza de la gravedad sobre la aguja no es tan grande como la energía necesaria para dispersar la superficie del agua sobre la aguja.

La **tensión superficial** es la energía o trabajo necesario para aumentar el área de la superficie de un líquido. La tensión superficial se representa frecuentemente por la letra griega (γ) y tiene las unidades de energía por unidad de área, normalmente en julios por metro cuadrado (J/m^2). Cuando la temperatura aumenta, y por tanto la intensidad del movimiento molecular, las fuerzas intermoleculares son menos efectivas. Se requiere menos trabajo para aumentar la superficie del líquido, lo que significa que la tensión superficial *disminuye* cuando la temperatura *aumenta*.

▶ Por ejemplo, la tensión superficial del agua a 20 °C, es $7{,}28 \times 10^{-2} J/m^2$, y la del mercurio es $47{,}2 \times 10^{-2} J/m^2$.

Cuando una gota de líquido se extiende en una película sobre una superficie, se dice que el líquido *moja* la superficie. El que una gota de líquido moje una superficie o bien conserve su forma esférica y se mantenga sobre la superficie, depende de las intensidades de dos tipos de fuerzas intermoleculares. Las **fuerzas de cohesión** son las fuerzas intermoleculares entre moléculas *semejantes* y las **fuerzas de adhesión**, entre moléculas *diferentes*. Si las fuerzas de cohesión son fuertes en comparación con las fuerzas de adhesión, la gota mantiene su forma. Por otro lado, si las fuerzas de adhesión son suficientemente fuertes, la energía necesaria para extender la gota formándose una película se obtiene del trabajo realizado por la gota al colapsarse.


Animación sobre mojado y formación de burbujas

El agua humedece muchas superficies, como el vidrio y algunos tejidos. Esta característica es esencial para su utilización como agente de limpieza. Si el vidrio se cubre con una película de aceite o grasa, el agua ya no humedece la superficie y se quedan sobre el vidrio formando gotitas, como se muestra en la Figura 13.3. Cuando limpiamos material de vidrio en el laboratorio, hemos hecho un buen trabajo si el agua forma una película fina y uniforme sobre el vidrio. Cuando enceramos un coche, hemos hecho un buen trabajo si el agua gotea uniformemente en toda la superficie.

La adición de un detergente al agua tiene dos efectos: la disolución de detergente disuelve la grasa descubriendo la superficie limpia y el detergente disminuye la tensión superficial del agua. El descenso de la tensión superficial significa un descenso en la energía necesaria para extender las gotas formándose una película. Las sustancias que reducen la tensión superficial del agua y permiten extenderla más fácilmente se conocen como *agentes humectantes*. Tienen aplicaciones variadas, desde lavavajillas hasta procesos industriales.

La Figura 13.4 ilustra otra observación común. Si el líquido en el tubo de vidrio es agua, ésta es arrastrada hacia arriba por las paredes del tubo debido a fuerzas de adhesión entre el agua y el vidrio. La interfase entre el agua y el aire por encima de ella, denominada *menisco*, es cóncava o curvada hacia arriba. Con mercurio líquido el menisco es



▲ **FIGURA 13.3 Mojado de una superficie**
El agua se extiende en una película delgada sobre la superficie limpia de vidrio (izquierda). Si el vidrio se cubre con aceite o grasa, las fuerzas adhesivas entre el agua y el aceite no son suficientemente fuertes para extender el agua. Las gotas de agua se mantienen en la superficie (derecha).



▲ **FIGURA 13.4**
Formación de meniscos
El agua moja al vidrio (izquierda). El menisco es cóncavo, la parte inferior del menisco está por debajo del nivel de la línea de contacto vidrio-agua.
El mercurio no moja al vidrio. El menisco es convexo, la parte superior del menisco está por encima de la línea de contacto vidrio-mercurio.

▶ FIGURA 13.5
Capilaridad
Una fina película de agua sube por las paredes del interior de los capilares debido a las grandes fuerzas adhesivas entre el agua y el vidrio (el agua moja al vidrio). La presión por debajo del menisco disminuye ligeramente. Entonces la presión atmosférica empuja hacia arriba una columna de agua en el tubo hasta eliminar la diferencia de presión. Cuanto *más pequeño* sea el diámetro del capilar, *mayor* altura alcanza el líquido. Debido a que la magnitud de este efecto es también directamente proporcional a la tensión superficial, el ascenso capilar proporciona un método experimental sencillo para determinar la tensión superficial, descrito en el Ejercicio 120.





▲ FIGURA 13.6
Medida de la viscosidad
Se puede hacer una medida de la viscosidad de un líquido, midiendo la velocidad de caída de una bola en el interior de dicho líquido.

convexo o curvado hacia abajo. Las fuerzas de cohesión en el mercurio que son los enlaces metálicos entre los átomos de Hg, son fuertes; el mercurio no moja el vidrio. El efecto de la formación del menisco se magnifica apreciablemente en los tubos de diámetro pequeño, llamados *capilares*. En la Figura 13.5 se muestra el *efecto del capilar o capilaridad* por el que el nivel del agua dentro de los capilares es notablemente más alto que fuera. Cuando una esponja se empapa, el agua sube por los capilares de un material fibroso como es la celulosa. La penetración del agua en los suelos también depende en parte de la capilaridad. Por otro lado, el mercurio con sus fuerzas de cohesión fuertes y fuerzas de adhesión más débiles no muestra el ascenso capilar. Por el contrario, el mercurio en un capilar de vidrio tendrá un nivel más bajo dentro que fuera del capilar.

Viscosidad

Otra propiedad relacionada, al menos parcialmente, con las fuerzas intermoleculares es la **viscosidad**, la resistencia del líquido a fluir. Cuanto más fuertes son las fuerzas intermoleculares de atracción, mayor es la viscosidad. Cuando un líquido fluye, una parte del líquido se mueve respecto a las regiones vecinas. Las fuerzas de cohesión dentro del líquido crean una "fricción interna" que reduce la velocidad del flujo. Este efecto es pequeño en los líquidos de viscosidad baja, como el alcohol etílico y el agua, que fluyen con facilidad. Los líquidos como la miel y los aceites pesados de motor, fluyen mucho más lentamente; se dice que son *viscosos*. Un método para medir la viscosidad es medir el tiempo que tarda en caer una bola de acero hasta una cierta profundidad del líquido (*véase* la Figura 13.6). Cuanto mayor sea la viscosidad del líquido, más tiempo tarda la bola en caer. Como las fuerzas intermoleculares de atracción pueden compensarse mediante mayores energías cinéticas moleculares, la viscosidad generalmente *disminuye* cuando la temperatura aumenta.



13.2 Vaporización de los líquidos. Presión de vapor



▲ La miel es un líquido viscoso.

Como vimos en el estudio de la teoría cinético-molecular (*véase* la Sección 6.7), las velocidades y energías cinéticas de las moléculas a una cierta temperatura varían en un amplio intervalo (*véase* la Figura 6.17). Después, en el Capítulo 7, vimos que las moléculas que tienen energías cinéticas suficientemente altas, por encima del valor medio, son capaces de superar las fuerzas intermoleculares de atracción y escapar de la superficie del líquido al estado gaseoso. El paso de las moléculas desde la superficie de un líquido al estado gaseoso o vapor, se denomina **vaporización**. El término **evaporación** también se utiliza. Como podía esperarse, la vaporización se produce más fácilmente cuando:

- *aumenta* la temperatura (hay más moléculas con suficiente energía cinética para superar las fuerzas intermoleculares de atracción en el líquido);
- *aumenta* el área superficial del líquido (hay una mayor proporción de moléculas del líquido en la superficie);

- *disminuyen* las fuerzas intermoleculares (la energía cinética necesaria para superar las fuerzas intermoleculares de atracción es menor, y hay más moléculas con energía suficiente para escapar).

Entalpía de vaporización

Como las moléculas que se pierden en la evaporación son mucho más energéticas que la media, la energía cinética media de las moléculas que quedan disminuye. La temperatura del líquido que se evapora disminuye. Esto explica la sensación de enfriamiento que se siente cuando un líquido volátil como el alcohol etílico se evapora sobre la piel.

Suponga que dejamos que un líquido se evapore pero desea que su temperatura permanezca constante. ¿Cómo se puede hacer esto? Se debe sustituir el exceso de energía cinética eliminada por las moléculas evaporadas suministrando calor al líquido. La *entalpía de vaporización* es la cantidad de calor que debe ser absorbida para que una cierta cantidad de líquido se vaporice a temperatura constante. Dicho de otra manera,

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{líquido}}$$

RECUERDE ▶
que las entalpías absolutas como H_{vapor} y $H_{\text{líquido}}$ no pueden medirse. Sin embargo, como la entalpía es una función de estado, la diferencia entre las entalpías absolutas tiene un valor único y *puede* medirse.

Como la vaporización es un proceso *endotérmico*, $\Delta H_{\text{vaporización}}$, o ΔH_{vap}, es siempre positivo. En este texto las entalpías de vaporización se expresan generalmente para *un mol* de líquido vaporizado, como puede verse en la Tabla 13.1.

TABLA 13.1 Algunas entalpías de vaporización a 298 K[a]

Líquido	ΔH_{vap}, kJ/mol
Éter dietílico, $(C_2H_5)_2O$	29,1
Alcohol metílico, CH_3OH	38,0
Alcohol etílico, CH_3CH_2OH	42,6
Agua, H_2O	44,0

[a]Los valores de ΔH_{vap} varían poco con la temperatura (*véase* el Ejercicio 96).

La conversión de un gas o vapor a líquido se denomina **condensación.** Desde un punto de vista termodinámico, la condensación es la transformación inversa de la vaporización.

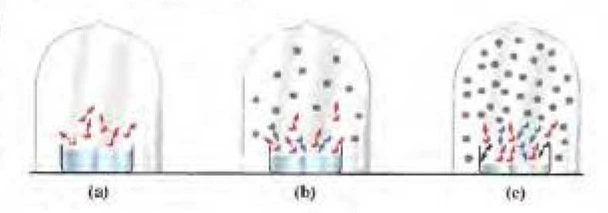
$$\Delta H_{\text{condensación}} = H_{\text{líquido}} - H_{\text{vapor}} = -\Delta H_{\text{vap}}$$

Como $\Delta H_{\text{condensación}}$ es igual en magnitud pero de signo opuesto a ΔH_{vap}, es siempre negativo. La condensación es siempre un proceso *exotérmico*. Esto explica por qué las quemaduras producidas por una cierta masa de vapor de agua son mucho más graves que las quemaduras producidas por la misma masa de agua caliente. El agua caliente quema porque cede calor al enfriarse. El vapor de agua cede una gran cantidad de calor cuando condensa a agua líquida y a continuación sigue cediendo más calor al enfriarse el agua caliente.

Presión de vapor

Sabemos que el agua que se deja en un vaso de precipitados abierto se evapora por completo. La situación es diferente si el vaso de precipitados se coloca en un recipiente cerrado. Como se muestra en la Figura 13.7, en un recipiente donde se encuentren presentes líquido y vapor, la vaporización y condensación se producen simultáneamente. Si hay suficiente líquido, finalmente se alcanza una situación en la que la cantidad de vapor permanece constante. Esta situación es la del *equilibrio dinámico.* El equilibrio dinámico siempre implica que dos procesos opuestos están ocurriendo de forma simultánea y con la misma velocidad. En consecuencia, no hay un cambio neto con el tiempo una vez que se ha alcanzado el equilibrio. A continuación se muestra una representación simbólica del equilibrio líquido-vapor

$$\text{líquido} \underset{\text{condensación}}{\overset{\text{vaporización}}{\rightleftharpoons}} \text{vapor}$$



▶ FIGURA 13.7
Establecimiento del equilibrio líquido-vapor
(a) Se deja evaporar un líquido en un recipiente cerrado. Inicialmente sólo se produce la evaporación. **(b)** Empieza la condensación. La velocidad con la que se evaporan las moléculas es mayor que la velocidad a la que condensan, y el número de moléculas en el estado de vapor continúa aumentando. **(c)** La velocidad de condensación es igual a la velocidad de vaporización. El número de moléculas en el vapor permanece constante en el tiempo, y lo mismo sucede con la presión ejercida por este vapor.

▶ La gasolina es una mezcla de hidrocarburos volátiles y un importante precursor del smog. (*véase* la Sección 8.2) si se evapora en las refinerías de petróleo, en las operaciones de llenado de las gasolineras, de los depósitos de gasolina de automóviles o de los motores de las segadoras de césped.

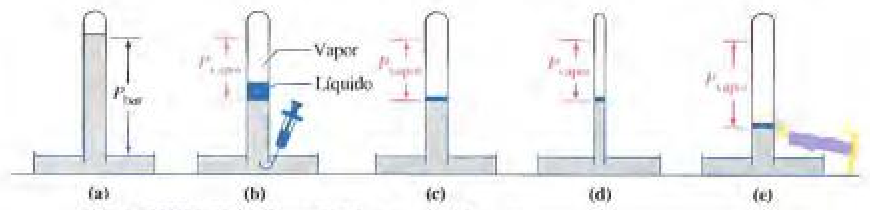
Cuando se coloca una cazuela con agua para hervir en una cocina, normalmente se observan pequeñas burbujas cuando el agua empieza a calentarse. Son burbujas de aire disuelto que empiezan a desprenderse. Sin embargo, cuando el agua hierve, se desprende todo el aire disuelto y las burbujas contienen únicamente vapor de agua. ▶

La presión ejercida por un vapor en equilibrio dinámico con su líquido se denomina **presión de vapor.** Los líquidos con presiones de vapor altas a temperatura ambiente, se dice que son *volátiles,* y aquellos que tienen presiones de vapor muy bajas son *no volátiles*. La volatilidad de un líquido depende fundamentalmente de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Cuanto más débiles son estas fuerzas, más volátil es el líquido y su presión de vapor es mayor. El éter dietílico y la acetona son líquidos volátiles; a 25 °C sus presiones de vapor son 534 y 231 mmHg, respectivamente. El agua, a temperaturas ordinarias, es un líquido moderadamente volátil; a 25 °C su presión de vapor es 23,8 mmHg. El mercurio es un líquido prácticamente no volátil, a 25 °C su presión de vapor es 0,0018 mmHg.

En una primera y excelente aproximación, puede afirmarse que la presión de vapor de un líquido depende sólamente de la naturaleza del líquido y su temperatura. La presión de vapor no depende de la cantidad de líquido o de vapor, siempre que haya alguna cantidad de cada una de las fases en el equilibrio. Estas ideas se ilustran en la Figura 13.8. Una **curva de presión de vapor** es una representación de la presión de vapor en función de la temperatura. Las curvas de presión de vapor siempre tienen la forma mostrada en la Figura 13.9: *la presión de vapor aumenta con la temperatura.* Las presiones de vapor del agua a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 13.2.

Ebullición y punto de ebullición

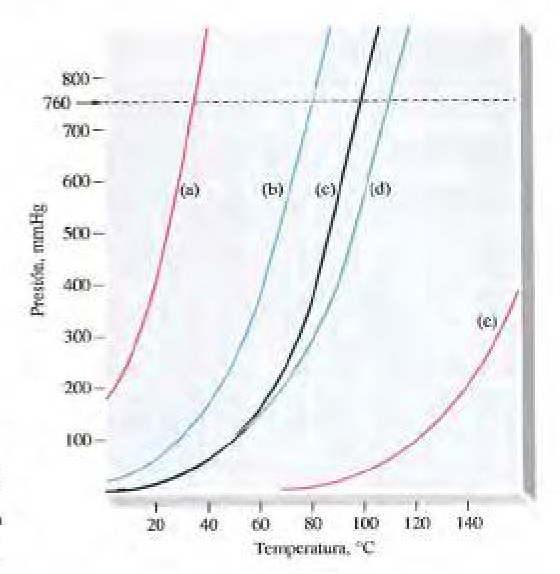
Cuando un líquido se calienta en un recipiente *abierto a la atmósfera*, hay una determinada temperatura a la que se produce la vaporización en todo el líquido y no sólamente en la superficie. Las burbujas de vapor se producen en el interior del líquido, suben a la superficie y escapan. La presión que ejercen las moléculas que se escapan iguala a la ejercida por las moléculas de la atmósfera y se dice que tiene lugar la **ebullición.** Durante la



▲ FIGURA 13.8 **Ilustración de la presión de vapor**
(a) Un barómetro de mercurio. **(b)** La presión ejercida por el vapor en equilibrio con un líquido inyectado en la parte superior de la columna de mercurio disminuye el nivel de mercurio. **(c)** Comparada con (b) la presión de vapor es independiente del volumen de líquido inyectado. **(d)** Comparada con (c), la presión de vapor es independiente del volumen de vapor presente. **(e)** La presión de vapor aumenta al aumentar la temperatura.



Simulación del equilibrio correspondiente a la presión de vapor



▶ FIGURA 13.9
Curvas de presión de vapor de varios líquidos
(a) Éter dietílico, $C_4H_{10}O$; **(b)** benceno, C_6H_6; **(c)** agua, H_2O; **(d)** tolueno, C_7H_8; **(e)** anilina, C_6H_7N. Los puntos de ebullición normal son las temperaturas de intersección de la línea de trazos a P = 760 mmHg con las curvas de presión de vapor.

ebullición, la energía absorbida como calor se utiliza únicamente en pasar moléculas de líquido a vapor. La temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se evapora, hecho que se ilustra de forma espectacular en la Figura 13.10. La temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a la presión atmosférica estándar (1 atm = 760 mmHg) es el **punto de ebullición normal.** En otras palabras, el punto de ebullición normal es el punto de ebullición de un líquido a la presión de 1 atm. Los puntos de ebullición normal de varios líquidos pueden determinarse a partir de la intersección de la línea discontinua de la Figura 13.9 con las curvas de presión de vapor de los líquidos.

La Figura 13.9 también nos ayuda a ver que el punto de ebullición de un líquido varía de forma significativa con la presión barométrica. Si se desplaza la línea discontinua que se muestra a P = 760 mmHg a valores más altos o más bajos de la presión de vapor, los nuevos puntos de intersección con las curvas de presión de vapor corresponden a temperaturas diferentes. Las presiones barométricas por debajo de 1 atm normalmente se en-

TABLA 13.2 Presión de vapor del agua a varias temperaturas

Temperatura, °C	Presión, mmHg	Temperatura, °C	Presión, mmHg	Temperatura, °C	Presión, mmHg
0,0	4,6	29,0	30,0	93,0	588,6
10,0	9,2	30,0	31,8	94,0	610,9
20,0	17,5	40,0	55,3	95,0	633,9
21,0	18,7	50,0	92,5	96,0	657,6
22,0	19,8	60,0	149,4	97,0	682,1
23,0	21,1	70,0	233,7	98,0	707,3
24,0	22,4	80,0	355,1	99,0	733,2
25,0	23,8	90,0	525,8	100,0	760,0
26,0	25,2	91,0	546,0	110,0	1074,6
27,0	26,7	92,0	567,0	120,0	1489,1
28,0	28,3				





▲ FIGURA 13.10 **Agua hirviendo en un vaso de cartón**
Se calienta un vaso de cartón vacío en un mechero Bunsen y arde rápidamente con llama. Si el vaso de cartón se llena con agua, puede calentarse durante un tiempo largo, mientras el agua hierve. Esto es posible por tres razones: (1) Por la elevada capacidad calorífica del agua, el calor del mechero se utiliza fundamentalmente en calentar el agua, no el vaso. (2) Mientras el agua hierva, se necesitan grandes cantidades de calor (ΔH_{vap}) para convertir el líquido en vapor. (3) La temperatura del vaso no sube por encima de la temperatura de ebullición del agua mientras quede agua líquida. El punto de ebullición de 99,9 °C en lugar de 100,0 °C sugiere que la presión barométrica estaba ligeramente por debajo de 1 atm.

▶ Un caso más extremo es en la cima del monte Everest donde un escalador apenas podría calentar una taza de te a 70 °C.

cuentran a altitudes altas. A una altitud de 1609 m (la de Denver, en el estado americano de Colorado), la presión barométrica es aproximadamente 630 mmHg. El punto de ebullición del agua a esta presión es 95 °C (203 °F). Para cocinar alimentos en estas condiciones de temperaturas de ebullición más bajas, se necesitan tiempos de cocción más largos. Un huevo cocido a los "3 minutos", necesita un tiempo mayor de 3 minutos para hacerse. Podemos contrarrestar el efecto de las altas altitudes utilizando una olla a presión. En una olla a presión el agua está sometida a una presión mayor que la atmosférica y su temperatura de ebullición aumenta, por ejemplo hasta alrededor de 120 °C a 2 atm de presión.



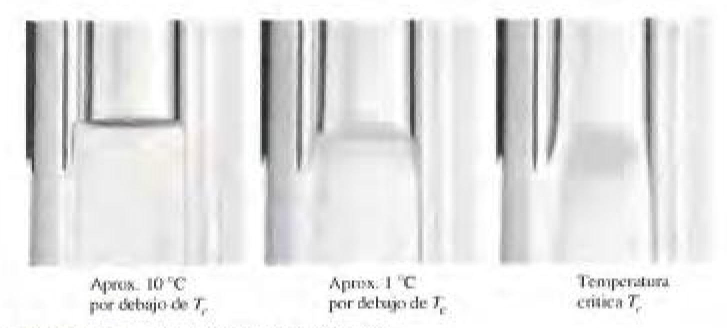
▲ **Un líquido hierve a baja presión**
El agua hierve cuando su presión de vapor es igual a la presión sobre su superficie. Las burbujas se forman en todo el líquido.

El punto crítico

Al describir la ebullición hicimos una afirmación importante: la ebullición ocurre "en un recipiente abierto a la atmósfera". Si un líquido se calienta en un recipiente *cerrado*, no se produce la ebullición. En su lugar, la temperatura y la presión de vapor aumentan continuamente. Puede alcanzarse una presión muchas veces mayor que la presión atmosférica. Si encerramos la cantidad adecuada de líquido en un tubo de vidrio y lo calentamos como en la Figura 13.11, observamos los siguientes fenómenos:

- La densidad del líquido disminuye; la del vapor aumenta; y finalmente las dos densidades se hacen iguales.
- La tensión superficial del líquido se aproxima a cero. La interfase entre el líquido y el vapor se hace menos evidente y finalmente desaparece.

El **punto crítico** es el punto en el que se alcanzan estas condiciones, en donde el líquido y el vapor se hacen indistinguibles. La temperatura del punto crítico es la temperatura crítica, T_c, y la presión es la presión crítica, P_c. El punto crítico es el punto más alto de la curva de presión de vapor y representa la temperatura más alta a la que el líquido puede existir. En la Tabla 13.3 se incluyen varias temperaturas y presiones críticas.



▲ **FIGURA 13.11 Aproximación al punto crítico**
El menisco que separa un líquido de su vapor desaparece en el punto crítico. El líquido y su vapor se hacen indistinguibles.

TABLA 13.3 Temperaturas, T_c y presiones críticas, P_c de algunos gases

Sustancia	T_c, K	P_c, atm
Gases "permanentes"[a]		
H_2	33,3	12,8
N_2	126,2	33,5
O_2	154,8	50,1
CH_4	191,1	45,8
Gases "no permanentes"[b]		
CO_2	304,2	72,9
HCl	324,6	82,1
NH_3	405,7	112,5
SO_2	431,0	77,7
H_2O	647,3	218,3

[a] Los gases "permanentes" no pueden ser licuados a 25 °C (298 K).
[b] Los gases "no permanentes" pueden ser licuados a 25 °C.

▶ Aunque se puede utilizar exclusivamente el término "gas", a veces se utiliza el término "vapor" para el estado gaseoso a temperaturas *por debajo* de T_c y el término gas a temperaturas *por encima* de T_c.

Un gas sólo puede licuarse a temperaturas *por debajo* de su temperatura crítica, T_c. Si la temperatura ambiente está *por debajo* de T_c, la licuefacción puede tener lugar aplicando la presión adecuada. Si la temperatura ambiente está *por encima* de T_c, se necesita aumentar la presión y disminuir la temperatura hasta un valor por debajo de T_c. En la Sección 13.4 se volverá a tratar la licuefacción de los gases.

Medida de la presión de vapor

En la Figura 13.8 se indica un método para determinar la presión de vapor. Se inyecta una pequeña muestra del líquido problema en la parte superior de un barómetro de mercurio y se mide la presión del nivel de mercurio. Sin embargo, este método no da resultados muy precisos y no es útil para medir presiones de vapor que sean muy bajas o muy altas. Se obtienen mejores resultados con métodos en los que se mide de forma continua la presión sobre un líquido y se registra la temperatura del equilibrio líquido-vapor. En resumen, el punto de ebullición de un líquido cambia de acuerdo con la variación de la presión que existe sobre el líquido y así se traza la curva de presión de vapor del líquido. Las medi-

das de presión se hacen con un manómetro de rama abierta o cerrada (*véase* la Sección 6.1). Un método útil para determinar presiones de vapor muy bajas se basa en la velocidad de efusión de un gas a través de un orificio muy pequeño. En este método se aplican las ecuaciones de la teoría cinético-molecular (*véase* la Sección 6.7). El Ejemplo 13.1 ilustra un método, denominado método de transpiración, en el que se satura un gas inerte con el vapor en estudio. Después se calcula la presión de vapor utilizando la ecuación de los gases ideales.

EJEMPLO 13.1

Cálculo de la presión de vapor mediante la ecuación de los gases ideales. Se hace pasar una muestra de gas helio de 113 L a 1360 °C a la presión atmosférica, a través de plata fundida a la misma temperatura. El gas se satura con vapor de plata y la plata líquida pierde una masa de 0,120 g. ¿Cuál es la presión de vapor de la plata líquida a 1360 °C?

Solución

Vamos a suponer que después de saturarse con vapor de plata, el volumen del gas continúa siendo 113 L. Este supuesto será válido si la presión de vapor de la plata es bastante más baja que la presión barométrica. De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales (*véase* la Sección 6.6), podemos tratar el vapor de plata como si fuera el único gas que ocupa el volumen de 113 L. Los datos necesarios para aplicar la ecuación de los gases ideales se indican a continuación.

$$P = ? \qquad V = 113\ \text{L}$$

$$R = 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \qquad T = 1360 + 273{,}15 = 1633\ \text{K}$$

$$n = 0{,}120\ \text{g Ag} \times \frac{1\ \text{mol Ag}}{107{,}9\ \text{g Ag}} = 0{,}00111\ \text{mol Ag}$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = \frac{0{,}00111\ \text{mol} \times 0{,}08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 1633\ \text{K}}{113\ \text{L}}$$

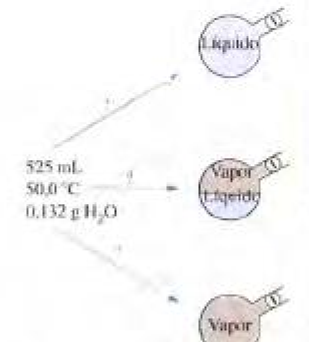
$$= 1{,}32 \times 10^{-3}\ \text{atm}\ (1{,}00\ \text{Torr})$$

Ejemplo práctico A: Se establece el equilibrio entre el hexano líquido, C_6H_{14}, y su vapor a 25,0 °C. Se encuentra que una muestra del vapor tiene una densidad de 0,701 g/L. Calcule la presión de vapor del hexano a 25,0 °C, expresada en Torr.

Ejemplo práctico B: Con ayuda de la Figura 13.9, estime la densidad del vapor en equilibrio con el éter dietílico líquido a 20,0 °C.

Utilización de los datos de presión de vapor

Una de las aplicaciones de los datos de presión de vapor que nos encontramos en la Sección 6.6, se refiere a la recogida de gases sobre líquidos, normalmente agua. Otra aplicación ilustrada en el Ejemplo 13.2 es la predicción de si una sustancia existe únicamente en forma de gas (vapor) o como líquido y vapor en equilibrio.



▲ **FIGURA 13.12**
Predicción de los estados de la materia. Ilustración del Ejemplo 13.2
Para las condiciones dadas a la izquierda, ¿cuál de las situaciones finales representadas a la derecha se producirá?

EJEMPLO 13.2

Predicciones cuantitativas con los datos de presión de vapor. Como resultado de una reacción química, se producen 0,132 g de H_2O y se mantienen a una temperatura de 50,0 °C en un matraz cerrado de 525 mL de volumen. ¿Estará el agua presente sólo como líquido, sólo como vapor, o como líquido y vapor en equilibrio? (*véase* la Figura 13.12).

Solución

Vamos a considerar cada una de las tres posibilidades, en el mismo orden.

Sólo líquido

Una muestra de H_2O de 0,132 g con una densidad aproximada de 1 g/mL, tiene sólo un volumen de 0,13 mL aproximadamente. La muestra no puede llenar completamente el matraz de 525 mL. La situación en la que exista sólo líquido es *imposible*.

Sólo vapor

La parte del matraz que no está ocupada por el agua líquida debe estar llena con algo, no puede permanecer el vacío; está ocupada por vapor de agua. La cuestión es, ¿se vaporizará la muestra por completo sin quedar líquido? Vamos a utilizar la ecuación de los gases ideales para calcular la presión que ejercería la muestra completa de 0,132 g de H_2O si estuviera presente en estado gaseoso.

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$= \frac{0{,}132 \text{ g } H_2O \times \dfrac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} \times 0{,}08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 323{,}2 \text{ K}}{0{,}525 \text{ L}}$$

$$= 0{,}370 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 281 \text{ mmHg}$$

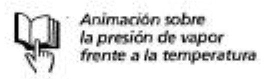
Ahora compare esta presión calculada con la presión de vapor del agua a 50 °C (*véase* la Tabla 13.2). La presión calculada, 281 mmHg, excede por mucho la presión de vapor, 92,5 mmHg. El agua formada en la reacción como $H_2O(g)$ condensa a $H_2O(l)$ cuando la presión del gas alcanza 92,5 mmHg, ya que es la presión a la que el líquido y el vapor se encuentran en equilibrio a 50,0 °C. La situación de sólo vapor es *imposible*.

Líquido y vapor

Esta es la única posibilidad para la situación final en el matraz. El agua líquida y el agua vapor coexisten en equilibrio a 50,0 °C y 92,5 mmHg.

Ejemplo práctico A: Si se obtuviera agua a partir de la reacción descrita en este ejemplo y se mantuviera a 80,0 °C, ¿existiría sólamente como vapor o como líquido en equilibrio con el vapor? Justifíquelo.

Ejemplo práctico B: Para la situación descrita en este ejemplo, ¿qué masa de agua se encuentra como líquido y qué masa como vapor?


Animación sobre la presión de vapor frente a la temperatura

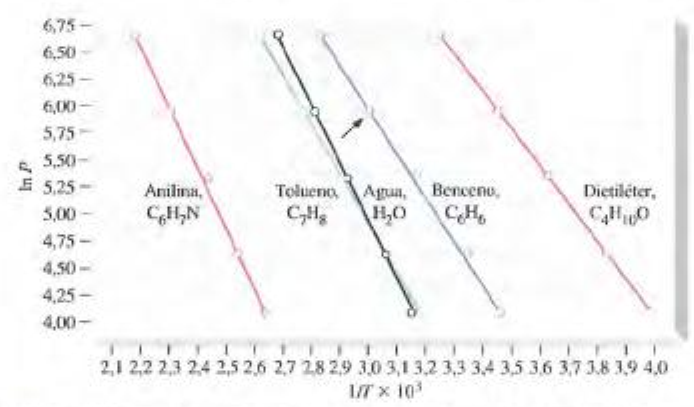
Una ecuación para expresar los datos de presión de vapor

Si busca datos de presión de vapor de un líquido en un manual o en tablas de datos, probablemente no encontrará gráficos como el de la Figura 13.9. Del mismo modo, con la excepción de unos pocos líquidos como el agua y el mercurio, probablemente no encontrará tablas de datos como la Tabla 13.2. En su lugar, lo que se encuentra son ecuaciones matemáticas que relacionan las presiones de vapor y las temperaturas. Una ecuación de este tipo puede resumir en una línea los datos que, de otra manera, podían llenar una página. Una forma frecuente de la ecuación para expresar la presión de vapor es la que se indica a continuación, que expresa el logaritmo natural (ln) de la presión de vapor en función de la inversa de la temperatura Kelvin ($1/T$). Esta relación es la de una línea recta y en la Figura 13.13 se representan las líneas rectas para los líquidos de la Figura 13.9.

$$\underbrace{\ln P}_{y} = \underbrace{-A}_{m} \times \underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{x} \underbrace{+B}_{+\,b} \qquad (13.1)$$

Ecuación de la línea recta.

Para utilizar la Ecuación (13.1) se necesitan los valores de las dos constantes, A y B. La constante A está relacionada con la entalpía de vaporización del líquido: $A = \Delta H_{vap}/R$, donde ΔH_{vap} se expresa en unidades de J/mol y el valor de R es 8,3145 J mol^{-1} K^{-1}. Se



▲ FIGURA 13.13 **Datos de presión de vapor representados como ln *P* frente a 1/*T***
Las presiones están en milímetros de mercurio y las temperaturas en kelvin. Se han recalculado los datos de la Figura 13.9 y se han representado de nuevo como en el siguiente ejemplo: para el benceno a 60 °C, la presión de vapor es 400 mmHg; $\ln P = \ln 400 = 5{,}99$. $T = 60 + 273 = 333\ K$; $1/T = 1/333 = 0{,}00300 = 3{,}00 \times 10^{-3}$; $1/T \times 10^3 = 3{,}00 \times 10^{-3} \times 10^3 = 3{,}00$. El punto correspondiente a (3,00; 5,99) está marcado por la flecha (⟶).

▶ En el Apéndice A-4 se muestra cómo se elimina la constante B para dar la Ecuación (13.2)

RECUERDE ▶
que el calor de vaporización en esta ecuación no puede ser ΔH°_{vap}, puesto que, generalmente, la presión no es 1 bar.

suele eliminar B escribiendo (13.1) en la forma llamada ecuación de Clausius-Clapeyron. Aplicamos la Ecuación (13.2) en el Ejemplo 13.3.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (13.2)$$

EJEMPLO 13.3

Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Calcule la presión de vapor del agua a 35,0 °C con los datos de las Tablas 13.1 y 13.2.

Solución

Sea P_1 la presión de vapor desconocida a la temperatura T_1. Es decir,

$$P_1 = ? \qquad T_1 = (35{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} = 308{,}2\ \text{K}$$

Después, elija datos conocidos de P_2 y T_2 a una temperatura próxima a 35,0 °C, por ejemplo, 40,0 °C

$$P_2 = 55{,}3\ \text{mmHg} \qquad T_2 = (40{,}0 + 273{,}15)\ \text{K} = 313{,}2\ \text{K}$$

Para ΔH_{vap} vamos a suponer que el valor dado en la Tabla 13.1 se aplica a todo el intervalo de temperatura desde 30,0 hasta 40,0 °C.

$$\Delta H_{vap} = 44{,}0\ \text{kJ/mol} \times \frac{1000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}} = 44{,}0 \times 10^3\ \text{J/mol}$$

Ahora podemos sustituir estos valores en la ecuación (13.2) para obtener,

$$\ln \frac{55{,}3\ \text{mmHg}}{P_1} = \frac{44{,}0 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{308{,}2} - \frac{1}{313{,}2}\right)\text{K}^{-1}$$

$$= 5{,}29 \times 10^3\ (0{,}003245 - 0{,}003193) = 0{,}28$$

A continuación, compruebe que $e^{0,28} = 1,32$ (*véase* el Apéndice A). Así,

$$\frac{55,3 \text{ mmHg}}{P_1} = e^{0,28} = 1,32$$

$$P_1 = 55,3 \text{ mmHg}/1,32 = 41,9 \text{ mmHg}$$

(La presión de vapor del agua determinada experimentalmente a 35,0 °C es 42,175 mmHg.)

RECUERDE ▸ que aquí P_1 debe ser *menor* que P_2, ya que $T_1 < T_2$. Sea cual sea la forma de escribir la ecuación (13.2), o de elegir (T_1, P_1) y (T_2, P_2) debemos recordar que la presión de vapor siempre aumenta con la temperatura.

Ejemplo práctico A: Un manual de datos incluye la presión de vapor del alcohol metílico como 100 mmHg a 21,2 °C. ¿Cuál es su presión de vapor a 25,0 °C?

Ejemplo práctico B: Un manual de datos incluye el punto de ebullición normal del isooctano, un componente de la gasolina, como 99,2 °C y su entalpía de vaporización (ΔH_{vap}) como 35,76 kJ/mol C_8H_{18}. Calcule la presión de vapor del isooctano a 25,0 °C.

13.3 Algunas propiedades de los sólidos

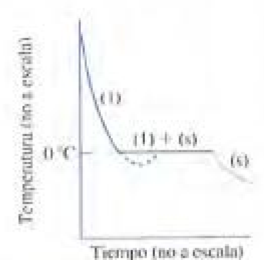
Al comienzo del texto ya se han mencionado algunas propiedades de los sólidos (por ejemplo, maleabilidad, ductilidad) y continuaremos considerando otras propiedades. Ahora comentaremos algunas propiedades que nos permiten pensar en los sólidos en relación a los otros estados de la materia, los líquidos y gases.

Fusión, punto de fusión y calor de fusión

Cuando un sólido cristalino se calienta, sus átomos, iones o moléculas vibran con más energía. En cierto momento se alcanza una temperatura a la que estas vibraciones alteran el orden de la estructura cristalina; los átomos, iones o moléculas pueden deslizarse unos sobre otros; el sólido pierde su forma definida y se convierte en un líquido. Este proceso se denomina **fusión**, y la temperatura a la que sucede es el **punto de fusión.** El proceso inverso, la conversión de un líquido en sólido, se llama **congelación** (o solidificación), y la temperatura a la que sucede **punto de congelación**. El punto de fusión de un sólido y el punto de solidificación de su líquido son idénticos. A esta temperatura el sólido y el líquido coexisten en equilibrio.

Si se calienta uniformemente una mezcla sólido-líquido en equilibrio, la temperatura permanece constante mientras el sólido funde. Sólo cuando todo el sólido ha fundido, la temperatura empieza a subir. De la misma forma, si extraemos calor uniformemente de una mezcla sólido-líquido en equilibrio, el líquido solidifica a una temperatura constante. La cantidad de calor necesaria para fundir un sólido es la *entalpía de fusión*, ΔH_{fus}. Algunas entalpías de fusión, expresadas en kilojulios por mol, se incluyen en la Tabla 13.4. Quizás el ejemplo más conocido de punto de fusión, y congelación, es el del agua (0 °C). Esta es la temperatura a la que están en equilibrio el agua líquida y sólida, en contacto con el aire y en condiciones de presión atmosférica estándar. La entalpía de fusión del agua es 6,01 kJ/mol, que puede expresarse como

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_{fus} = +6,01 \text{ kJ/mol} \qquad (13.3)$$

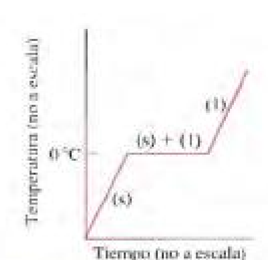


▲ **FIGURA 13.14**
Curva de enfriamiento para el agua
El trozo de línea con trazos representa la situación de subenfriamiento que se produce ocasionalmente. (l) = líquido; (s) = sólido.

Una forma fácil de determinar el punto de solidificación de un líquido es la siguiente: Deje que el líquido se enfríe y mida la temperatura del líquido mientras disminuye en función del tiempo. Cuando empieza la solidificación la temperatura *permanece constante* hasta que todo el líquido se ha solidificado. Entonces la temperatura disminuye de nuevo mientras el sólido se enfría. Si representamos la temperatura frente al tiempo obtenemos un gráfico conocido como *curva de enfriamiento*. La Figura 13.14 es una curva de enfriamiento del agua. También podemos realizar este proceso en sentido inverso, es decir, comenzando con el sólido y calentando. Ahora la temperatura permanece contante mientras tiene lugar la fusión. Esta representación temperatura-tiempo se llama *curva de calentamiento*. En general, la apariencia de la curva de calentamiento es la de la curva de

TABLA 13.4 Entalpías de fusión de algunas sustancias

Sustancia	Puntos de fusión, °C	ΔH_{fus}, kJ/mol
Mercurio, Hg	−38,9	2,30
Sodio, Na	97,8	2,60
Alcohol metílico, CH_3OH	−97,7	3,21
Alcohol etílico, CH_3CH_2OH	−114	5,01
Agua, H_2O	0,0	6,01
Ácido benzoico, C_6H_5COOH	122,4	18,08
Naftaleno, $C_{10}H_8$	80,2	18,98



▲ FIGURA 13.15
Curva de calentamiento para el agua
Esta curva traza los cambios que ocurren cuando el hielo se calienta desde una temperatura por debajo del punto de fusión hasta obtener agua líquida algo por encima del punto de fusión.

enfriamiento que ha sido trazada de izquierda a derecha. En la Figura 13.15 se muestra un esquema de la curva de calentamineto para el agua.

A menudo, una curva de enfriamiento determinada experimentalmente no se parece a la representación de la línea continua de la Figura 13.14. La temperatura puede disminuir por *debajo* del punto de congelación antes de la aparición de sólido. Esta situación se conoce como *subenfriamiento*. Para que se empiece a formar un sólido cristalino a partir del líquido en el punto de congelación, el líquido debe contener algunas partículas pequeñas (por ejemplo, partículas de polvo en suspensión) sobre las que se puedan formar los cristales. Si un líquido contiene un número muy pequeño de partículas sobre las que pueden crecer los cristales, puede subenfriarse durante un tiempo antes de la congelación. Sin embargo, cuando un líquido subenfriado empieza a solidificar, la temperatura sube de nuevo al punto de solidificación normal mientras tiene lugar la solidificación. Siempre se puede reconocer el subenfriamiento por un ligero descenso en la curva de enfriamiento justo antes del tramo de línea recta.

Sublimación

Los sólidos, igual que los líquidos, también pueden producir vapores, aunque debido a que las fuerzas intermoleculares son más fuertes, los sólidos no son tan volátiles como los líquidos a una temperatura determinada. El paso directo de las moléculas del estado sólido al de vapor se denomina **sublimación.** El proceso inverso, el paso de moléculas del estado vapor al estado sólido, se denomina **deposición**. Cuando la sublimación y la deposición tienen lugar a la misma velocidad, existe un equilibrio dinámico entre el sólido y su vapor. El vapor ejerce una presión característica denominada presión de sublimación. La representación de la presión de sublimación frente a la temperatura se llama *curva de sublimación*. La *entalpía de sublimación* es la cantidad de calor necesaria para convertir un sólido en su vapor. En el punto de fusión, la sublimación (sólido ⟶ vapor) es equivalente a la fusión (sólido ⟶ líquido) seguida de la vaporización (líquido ⟶ vapor). Esto conduce a la siguiente relación entre ΔH_{fus}, ΔH_{vap} y ΔH_{sub} en el punto de fusión.

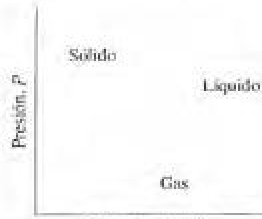
$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap} \tag{13.4}$$



▲ FIGURA 13.16
Sublimación del iodo
Incluso a temperaturas muy por debajo de su punto de fusión de 114 °C, el iodo sólido muestra una presión de sublimación apreciable. Aquí, el vapor de iodo morado, se produce aproximadamente a 70 °C. La deposición de vapor a iodo sólido se produce sobre las paredes más frías del matraz.

El valor de ΔH_{sub} obtenido mediante la Ecuación (13.4) puede reemplazar a la entalpía de vaporización en la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ecuación (13.2), de forma que se pueden calcular las presiones de sublimación en función de la temperatura.

Dos sólidos conocidos con presiones de sublimación características son el hielo y el hielo seco (dióxido de carbono sólido). En un clima frío, hay que tener en cuenta que la nieve puede desaparecer del suelo aunque la temperatura no suba por encima de 0 °C. En estas condiciones, la nieve no funde; sublima. La presión de sublimación del hielo a 0 °C es 4,58 mmHg. Es decir, el hielo sólido tiene una presión de vapor de 4,58 mmHg a 0 °C. Si el aire todavía no está saturado de vapor de agua, el hielo sublimará. La sublimación y la deposición de iodo se muestran en la Figura 13.16.



▲ FIGURA 13.17
Temperaturas, presiones y estados de la materia
La distribución de puntos sugiere el esquema de un diagrama de fases. (*Véase* también las Figuras 13.18 y 13.19).

13.4 Diagramas de fase

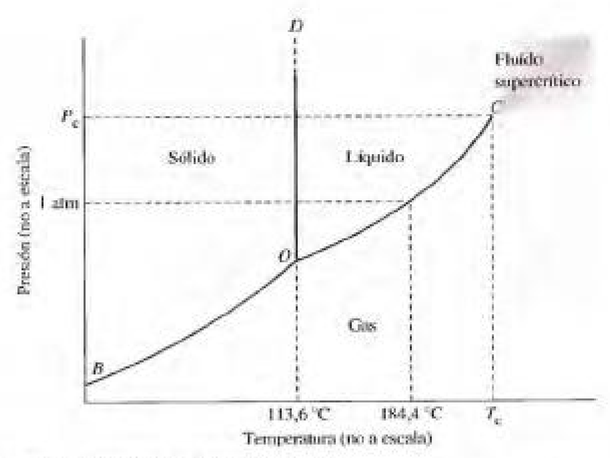
Imagine que construye un gráfico presión-temperatura en donde cada punto del gráfico representa una situación en la que puede encontrarse una sustancia. A bajas temperaturas y altas presiones como corresponde a los puntos verdes de la Figura 13.17, es de esperar que los átomos, iones o moléculas de una sustancia se dispongan en una estructura muy ordenada, el sólido. A temperaturas altas y bajas presiones, los puntos marrones de la Figura 13.17 se espera el estado gaseoso, y a temperaturas y presiones intermedias, se espera un líquido, los puntos azules.

La Figura 13.17 sugiere un **diagrama de fases**, una representación gráfica de las condiciones de temperatura y presión a las que existen los sólidos, líquidos y gases (vapores) como fases únicas de los estados de la materia o como dos o más fases en equilibrio. Las diferentes regiones del diagrama corresponden a una sola fase, o estado de la materia. Las líneas curvas o rectas donde se juntan regiones de una sola fase representan dos fases en equilibrio.

Iodo

Uno de los diagramas más sencillos es el del iodo que se muestra en la Figura 13.18. La curva *OC* es la curva de presión de vapor del iodo líquido y *C* es el punto crítico. *OB* es la curva de sublimación del iodo sólido. La línea casi vertical *OD* representa el efecto de la presión sobre el punto de fusión del iodo y se denomina *curva de fusión*. El punto *O* tiene un significado especial. Define los *únicos* valores de temperatura y presión a los que coexisten los *tres* estados de la materia, sólido, líquido y gas en equilibrio y se denomina **punto triple**. Para el iodo el punto triple es 113,6 °C y 91,6 mmHg. El punto de fusión normal (113,6 °C) y el punto de ebullición normal (184,4 °C) son las temperaturas a las que una línea a $P = 1$ atm corta las curvas de fusión y de presión de vapor, respectivamente. La fusión prácticamente no se ve afectada por la presión en el





▲ FIGURA 13.18 **Diagrama de fases para el iodo**
Observe que las temperaturas del punto de fusión y del punto triple para el iodo son prácticamente la misma. Generalmente, se necesitan grandes aumentos de presión para modificar incluso ligeramente las temperaturas de equilibrio sólido-líquido. Los ejes de presión y temperatura en los diagramas de fases, normalmente no están dibujados a escala, de forma que las características importantes del diagrama puedan verse más fácilmente.

intervalo entre 91,6 mmHg a 1 atm, y el punto de fusión normal y el punto triple tienen casi la misma temperatura.

El amplio intervalo de temperaturas y presiones necesario para mostrar el diagrama de fases completo impide que se haga la representación a escala.



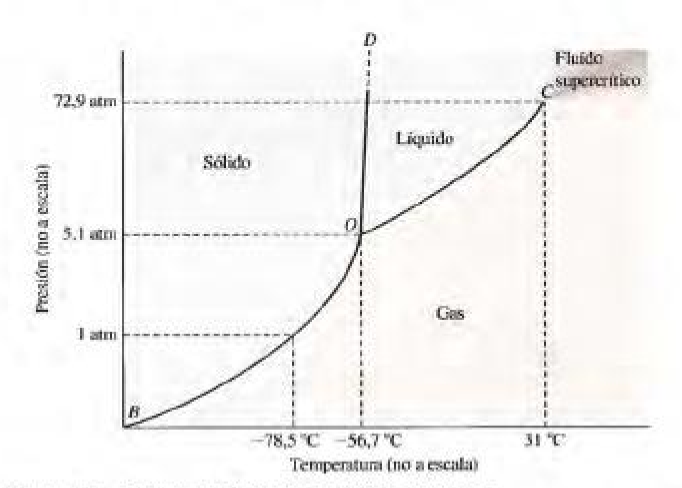
¿Está preguntándose ...?

¿Si la curva de sublimación puede ser alguna vez exactamente la continuación de la curva de presión de vapor?

Aunque la curva de sublimación del iodo en la Figura 13.18 parece casi una continuación de la curva de presión de vapor, si los datos se representasen a escala, se vería una discontinuidad en el punto O. Además, esto debe ser *siempre* así. Si estas dos curvas fueran continuas, entonces las líneas correspondientes a la representación de la variación de ln P con $1/T$ (*véase* la Figura 13.13), tendrían la misma pendiente y esto no es posible. El valor de ΔH_{vap} determina la pendiente de la línea de presión de vapor (*recuerde* la Ecuación 13.1), mientras que la ΔH_{sub} determina la pendiente de la línea de sublimación. Sin embargo, estos dos cambios de entalpía no pueden ser nunca iguales porque $\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$.

Dióxido de carbono

El caso del dióxido de carbono, que se muestra en la Figura 13.19, difiere del iodo en un aspecto importante, la presión del punto triple O es mayor de 1 atm. Una línea trazada a $P = 1$ atm corta la *curva de sublimación* y no corta la curva de presión de vapor. Si el CO_2 sólido se calienta en un recipiente abierto, sublima a la temperatura *constante* de −78,5 °C. *No funde* a la presión atmosférica, y por ello se llama "hielo seco". Debido a que se mantiene a una temperatura baja y no produce líquido por fusión, el hielo seco se utiliza mucho en la congelación y conservación de alimentos.



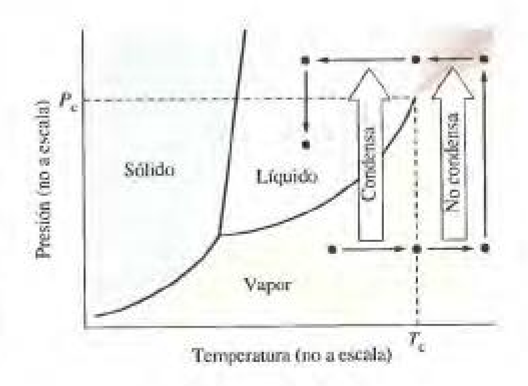
▲ FIGURA 13.19 **Diagrama de fases para el dióxido de carbono**
En el texto se describen varios aspectos de este diagrama. Una característica adicional, que no se muestra aquí, es la curvatura de la curva de fusión OD hacia la derecha, a presiones muy altas, alcanzando temperaturas por encima de la temperatura crítica.

Se puede obtener CO_2 líquido a presiones superiores a 5,1 atm y así se encuentra frecuentemente en los extintores de incendios de CO_2. Los tres estados de agregación de la materia están implicados en la acción de estos extintores de incendios. Cuando se suelta CO_2 líquido, la mayor parte se evapora rápidamente. El calor necesario para esta evaporación se extrae del CO_2(l) restante que se queda a una temperatura más baja que el punto de congelación y aparece como "nieve" de CO_2 (s). A su vez el CO_2(s) rápidamente sublima a CO_2(g). Todo esto ayuda a apagar un fuego por (a) desplazamiento del aire alrededor del fuego con una "manta" de CO_2(g) y (b) enfriamiento de una zona.

Fluidos supercríticos

Es difícil saber cómo llamar al estado de la materia que existe a temperaturas y presiones por encima del punto crítico, porque los estados líquido y gaseoso se hacen idénticos e indistinguibles en este punto. Por ejemplo, este estado de la materia tiene la densidad de un líquido pero la viscosidad de un gas. El término que se está utilizando es "*fluido supercrítico*" (FSC). Por encima de la temperatura crítica ninguna presión puede condensar un fluido supercrítico. Considere el diagrama general de la Figura 13.20. El tramo de línea discontinua que empieza en la zona de vapor por debajo de la isoterma crítica nos lleva a un gas de baja densidad por encima de la isoterma. Cuando aumenta mucho la presión, se produce un fluido supercrítico de densidad mucho mayor. Si, mientras la presión supera la presión crítica P_c, la temperatura se reduce por debajo de la temperatura crítica, se obtiene un líquido. Incluso con una mayor reducción de la presión, la muestra permanece en la fase líquida. Siguiendo el camino descrito, hemos ido desde un gas a un líquido sin observar interfase líquido-vapor. La única forma de observar la interfase líquido-vapor, es cruzar el límite de la fase por debajo de la isoterma crítica. Vea que en el presente caso se observaría la interfase líquido-vapor disminuyendo la presión sobre el líquido hasta llegar a un punto de la curva de presión de vapor.

Aunque normalmente no pensamos en que los líquidos y sólidos puedan ser solubles en los gases, los volátiles sí lo son. La solubilidad expresada como fracción molar es simplemente la razón entre la presión de vapor (o presión de sublimación) y la presión total del gas. Los líquidos y sólidos son mucho más solubles en un gas por encima de su presión y temperatura críticas. Esto es debido, fundamentalmente, a que la densidad del FSC es alta y se aproxima a la de un líquido. En los fluidos supercríticos las moléculas están mucho más próximas entre sí que en los gases ordinarios y pueden ejercer fuertes fuerzas atractivas sobre las moléculas de un soluto sólido o líquido. Los FSC poseen propiedades de disolvente similares a los disolventes líquidos ordinarios. Variar la presión de un FSC significa variar su densidad y también sus propiedades como disolvente. Por tanto,



▶ **FIGURA 13.20**
Punto crítico e isoterma crítica
El aumento de presión sobre un gas a temperaturas por debajo de la isoterma crítica produce un líquido con la aparición de un menisco, un cambio de fase es una discontinuidad. Al aumentar la presión por encima de la isoterma crítica simplemente aumenta la densidad del fluido supercrítico. En el recorrido marcado por las flechas pequeñas, el gas cambia a líquido sin mostrar la discontinuidad del cambio de fase.



▲ **Café descafeinado**
El café descafeinado "natural" se hace mediante un proceso que utiliza el CO_2 supercrítico como disolvente para disolver la cafeína en los granos verdes del café. Después los granos se tuestan y se venden a los consumidores.

puede conseguirse que un FSC dado, como el dióxido de carbono, sea semejante a otros muchos disolventes.

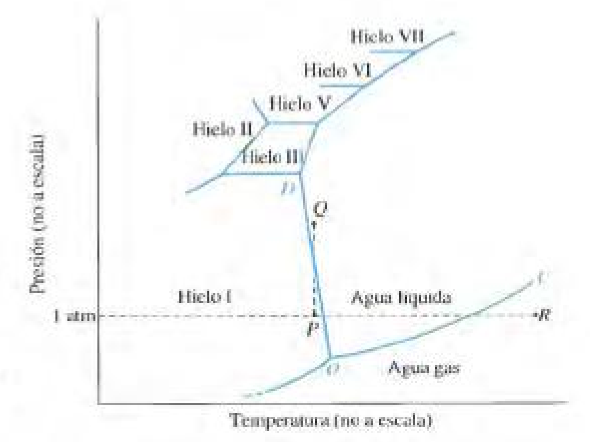
Hasta hace muy poco tiempo, el principal método de obtención del café descafeinado era la extracción de cafeína con un disolvente como el cloruro de metileno (CH_2Cl_2). Este disolvente presenta problemas porque es peligroso de manipular y difícil de eliminar completamente del café. Ahora se utiliza el fluido supercrítico CO_2. En el proceso de descafeinado, los granos de café verde se ponen en contacto con CO_2 a 90 °C aproximadamente y 160-220 atm. El contenido de cafeína del café se reduce de su concentración normal, 1-3%, hasta alrededor de 0,02%. Cuando se reduce la temperatura y la presión del CO_2, la cafeína precipita. Después, el CO_2 se recicla.

Agua

El diagrama de fases del agua (*véase* la Figura 13.21) presenta varias características nuevas. Una es que la curva de fusión *OD* tiene pendiente *negativa*, es decir, se acerca hacia el eje de la presión. El punto de fusión del hielo *disminuye* al aumentar la presión, un comportamiento no usual para un sólido (el bismuto y el antimonio también se comportan así). Sin embargo, no se observa fácilmente este comportamiento del hielo debido a que se necesitan grandes cambios en la presión para producir pequeñas disminuciones en el punto de fusión. El ejemplo más común es el del patinaje sobre hielo. Presumiblemente la presión de las cuchillas de los patines funde el hielo y el patinador se desliza sobre una fina capa de agua líquida. Sin embargo, esta explicación no es probable porque la presión de las cuchillas no produce un descenso significativo del punto de fusión y ciertamente no puede explicar la capacidad de patinar sobre hielo a temperaturas muy por debajo del punto de congelación. Recientes evidencias experimentales sugieren que las moléculas de una capa muy fina superficial sobre el hielo son móviles, de la misma forma que en el agua líquida y esta movilidad persiste incluso a temperaturas muy bajas.

▶ Un aumento de presión de 125 atm rebaja el punto de congelación del agua sólo en 1 °C aproximadamente.

Otra característica ilustrada en el diagrama de fases del agua es el **polimorfismo**, la existencia de una sustancia sólida en más de una forma. El hielo ordinario, denominado hielo I, existe bajo presiones ordinarias. Las otras formas sólo existen a presiones altas. El polimorfismo es más la regla que la excepción entre los sólidos. Cuando existe, el diagrama de fases tiene más puntos triples además del punto triple habitual sólido-líquido-vapor. Por ejemplo, el hielo I, el hielo III y el H_2O líquida están en equilibrio a −22,0 °C y 2045 mmHg (punto *D* en la Figura 13.21). Observe que las curvas de fusión para las otras formas de hielo diferentes al hielo I, tienen pendientes *positivas*. Así, el punto triple entre el hielo VI, hielo VII y agua líquida está a 81,6 °C y 21.700 atm.



▶ FIGURA 13.21
Diagrama de fases para el agua
El punto triple, *O*, está a 0,0098 °C y 4,58 mmHg. (El punto de fusión normal está exactamente a 0 °C y 760 mmHg.) El punto crítico, *C*, está a 374,1 °C y 218,2 atm. En el punto *D* la temperatura es −22,0 °C y la presión es 2045 atm. La pendiente negativa de la curva de fusión *OD*, muy exagerada en este diagrama, y el significado de las líneas rectas discontinuas se discuten en el texto.



Fases y transiciones de fase

¿Cuál es la diferencia entre fase y estado de la materia? Estos términos tienden a utilizarse indistintamente, pero hay una pequeña distinción entre ellos. Como ya hemos observado, hay *tres* estados de la materia: sólido, líquido y gas. Una *fase* es cualquier muestra de materia con composición definida y propiedades uniformes que se distingue de otras fases con las que está en contacto. Así, podemos describir el agua líquida en equilibrio con su vapor como una mezcla de dos fases. El líquido es una fase y el gas o vapor, es la otra. En este caso, las fases líquido y gas, son las mismas que los estados de la materia presentes, líquido y gas.

Podemos describir la mezcla en equilibrio en el punto triple D en la Figura 13.21 como una mezcla de *tres fases* , incluso aunque sólo estén presentes *dos* estados de la materia, sólido y líquido. Dos de las fases están en estado sólido, las formas polimórficas I y III. Para mezclas de dos o más componentes, pueden existir diferentes fases tanto en estado líquido como sólido. Como en los diagramas presión-temperatura se pueden describir todas las fases de un sistema, se llaman diagramas de *fases*. En estos diagramas, el cruce de una curva entre dos fases, se denomina *transición de fase*.

A continuación se indican seis nombres asignados a transiciones de fase.

fusión (s $\longrightarrow$ l) congelación (l $\longrightarrow$ s)

vaporización (l $\longrightarrow$ g) condensación (g $\longrightarrow$ l)

sublimación (s $\longrightarrow$ g) deposición (g $\longrightarrow$ s)

Vamos a citar dos generalizaciones útiles sobre los cambios que ocurren cuando se atraviesa una curva de equilibrio entre dos fases, en un diagrama de fases.

- A lo largo de una línea de *presión constante*, una isóbara, de menor a mayor temperatura, la entalpía *aumenta*. (Se absorbe calor.)
- A lo largo de una línea de *temperatura constante*, una isoterma, de menor a mayor presión, el volumen *disminuye*. La fase a la presión más alta tiene mayor densidad.

La segunda generalización nos ayuda a comprender por qué una curva de fusión, generalmente, tiene una pendiente positiva. El comportamiento típico es el de un sólido que tiene mayor densidad que el líquido correspondiente. El Ejemplo 13.4 ilustra cómo podemos utilizar el diagrama de fases para describir las transiciones de fase que una sustancia puede experimentar.

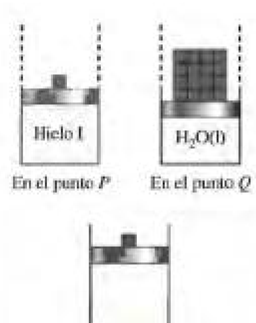
EJEMPLO 13.4

Interpretación de un diagrama de fases. Una muestra de hielo se mantiene a 1 atm y a una temperatura representada por el punto P en la Figura 13.21. Describa lo que sucede cuando **(a)** aumenta la temperatura a presión constante, hasta el punto R y **(b)** aumenta la presión a temperatura constante, hasta el punto Q. Las condiciones en los puntos P, Q y R se representan en la Figura 13.22.

Solución

(a) Cuando la temperatura alcanza el punto de 0 °C en la curva de fusión OD, el hielo empieza a fundir. La temperatura permanece constante mientras el hielo se convierte en líquido. Cuando termina la fusión, la temperatura aumenta de nuevo. No aparece vapor en el cilindro hasta que la temperatura alcanza los 100 °C, momento en el que la presión de vapor es 1 atm. Cuando todo el líquido se ha evaporado, la temperatura sube de nuevo hasta un valor final R.

(b) Como los sólidos no son muy compresibles, se producen muy pocos cambios hasta que la presión alcanza el punto de intersección de la línea a temperatura constante PQ con la curva de fusión OD. Aquí empieza la fusión. Se produce una *disminución* significativa del volumen (alrededor del 10%) cuando el hielo se convierte





▲ FIGURA 13.22
Ilustración del Ejemplo 13.4
Una muestra de agua pura se confina en un cilindro provisto de un pistón móvil con pesas para establecer la presión de confinamiento. Se ha dibujado un esquema con las situaciones correspondientes a las letras *P*, *Q* y *R* de la Figura 13.21. La transición del punto *P* al *Q* va acompañada por cambio en la presión a temperatura constante (isotérmica). La transición desde el punto *P* al *R* va acompañada por cambio en la temperatura a presión constante (isobárica).

en agua líquida. Después de la fusión, un aumento de la presión produce muy pocos cambios porque los líquidos son muy poco compresibles.

Ejemplo práctico A: Describa con todos los detalles posibles, los cambios de fase que se producen si una muestra de agua, representada por el punto *R* en la Figura 13.21 se llevara al punto *P* y luego al punto *Q*.

Ejemplo práctico B: Dibuje un esquema que muestre la situación a lo largo de la línea *PR* cuando se lleva 1,00 mol de agua al punto en que se ha evaporado exactamente la mitad. Compare esto con la situación en el punto *R* de la Figura 13.22, suponiendo que también se basa en 1,00 mol de agua. Por ejemplo, el volumen del sistema, ¿es el mismo que en la Figura 13.22? Si no es así, ¿es mayor o menor, y cuánto? Suponga que la temperatura en el punto *R* es la misma que la temperatura crítica del agua y que el vapor de agua se comporta como un gas ideal.

13.5 Fuerzas de Van der Waals

Debido a que el helio no forma enlaces químicos estables, podría esperarse que este elemento permaneciera como gas, hasta 0 K. Aunque permanece como gas hasta temperaturas muy bajas, condensa a líquido a 4 K y solidifica a 25 atm de presión y 1 K. Estos datos sugieren que deben existir fuerzas intermoleculares, aunque muy débiles, entre los átomos de He. Si la temperatura es suficientemente baja, estas fuerzas superan la agitación térmica y hacen que el He condense. En esta sección examinaremos los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares, conocidas en conjunto como fuerzas de **Van der Waals.** Estas fuerzas son las que contribuyen al término n^2a/V^2 en la ecuación de Van der Waals para los gases no ideales (*véase* la Ecuación 6.26).

Dipolos instantáneos y dipolos inducidos

Al describir las estructuras electrónicas nos referimos a la densidad de carga electrónica o a la probabilidad de encontrar un electrón en una determinada región en un momento dado. Es probable que en un instante particular, únicamente por azar, los electrones se encuentren concentrados en una región de un átomo o molécula. Este desplazamiento de electrones hace que una especie normalmente no polar se convierta momentáneamente en polar. Se ha formado un *dipolo instantáneo*. Es decir, la molécula tiene un momento dipolar instantáneo. Después de esto, los electrones de un átomo o molécula vecina pueden desplazarse para producir también un dipolo. Esto es un proceso de inducción (*véase* la Figura 13.23), y el nuevo dipolo formado se denomina *dipolo inducido*.

Estos dos procesos, considerados de forma conjunta, conducen a una fuerza intermolecular de atracción (*véase* la Figura 13.24). Se puede llamar a esta fuerza una atracción instantánea dipolo/dipolo inducido pero los nombres más comúnmente utilizados son **fuerza de dispersión** y **fuerza de London.** (Fritz London proporcionó una explicación teórica de estas fuerzas en 1928.)

Polarizabilidad es el término utilizado para describir la tendencia a que se produzca una separación de cargas en una molécula. Cuanto mayor es esta tendencia, se dice que la molécula es más polarizable. La polarizabilidad aumenta con el número de electrones y el número de electrones aumenta con la masa molecular. También, en las moléculas grandes, algunos electrones están más alejados de los núcleos y, por tanto, están unidos menos firmemente a ellos. Estos electrones se desplazan con más facilidad y la polarizabilidad de la molécula aumenta. Debido a que las fuerzas de dispersión son más fuertes cuando la polarizabilidad aumenta, las moléculas se atraen entre sí más fuertemente, con el resultado de aumentar los puntos de fusión y de ebullición de las sustancias covalentes al aumentar la masa molecular. Por ejemplo, el helio, con una masa molecular (atómica) de 4 u, tiene un punto de ebullición de 4 K, mientras que el radón (masa atómica 222 u) tiene un punto de ebullición de 211 K. Los puntos de fusión y los puntos de ebullición de los halógenos aumentan de forma semejante en la serie F_2, Cl_2, Br_2, I_2 (*véase* la Tabla 10.5).

RECUERDE ▶
que un dipolo de enlace resulta de la separación de los centros de las cargas positiva y negativa en un enlace covalente, que el momento dipolar resultante, μ, es la suma de los dipolos de enlace teniendo en cuenta sus magnitudes y direcciones, y que una molécula *polar*, también llamada *dipolo*, es la que tiene un momento dipolar resultante permanente.



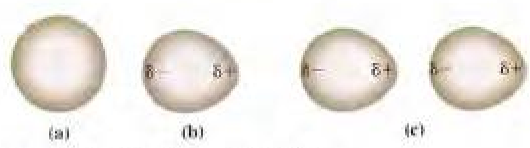
▲ FIGURA 13.23
El fenómeno de la inducción
Un ejemplo común de inducción es la atracción de un globo hacia una superficie. El globo se carga por frotamiento, y el globo cargado induce una carga opuesta en la superficie. (*Véase* también el Apéndice B).

La intensidad de las fuerzas de dispersión también depende de la *forma molecular*. Los electrones en las moléculas alargadas se desplazan más fácilmente que los de las moléculas pequeñas, compactas y simétricas; las moléculas alargadas son más polarizables. Dos sustancias con el mismo número y tipo de átomos pero con diferente forma molecular, los *isómeros*, pueden tener diferentes propiedades. Esta idea se ilustra en la Figura 13.25.

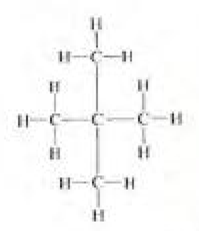
Interacciones dipolo-dipolo

En una sustancia *polar*, las moléculas tienen momentos dipolares permanentes. El resultado es que las moléculas intentan alinearse con el extremo positivo de un dipolo dirigido hacia los extremos negativos de los dipolos vecinos (*véase* la Figura 13.26). Esta ordenación parcial de las moléculas puede hacer que una sustancia se mantenga como sólido o líquido a temperaturas más altas que las esperadas. Considere el N_2, O_2 y NO. En las moléculas de N_2 y O_2 no hay diferencias de electronegatividad y ambas sustancias son no polares. Por otro lado, en la molécula NO hay una diferencia de electronegatividad, y la molécula tiene un pequeño momento dipolar. Si se consideran sólo las fuerzas de

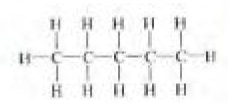
N_2	NO	O_2
$\mu = 0$ (no polar) masa molar 28 u p. ebullición 77,34 K	$\mu = 0{,}153$ D (polar) masa molar 30 u p. ebullición 121,39 K	$\mu = 0$ (no polar) masa molar 32 u p. ebullición 90,19 K



▲ FIGURA 13.24 **Dipolos instantáneos e inducidos**
(a) *Situación normal*. Una molécula no polar tiene una distribución de carga simétrica. **(b)** *Situación instantánea*. Un desplazamiento de la carga electrónica produce un dipolo instantáneo con una separación de carga representada por δ+ y δ−. **(c)** *Dipolo inducido*. El dipolo instantáneo de la izquierda induce una separación de carga en la molécula de la derecha. El resultado es una atracción dipolo-dipolo.





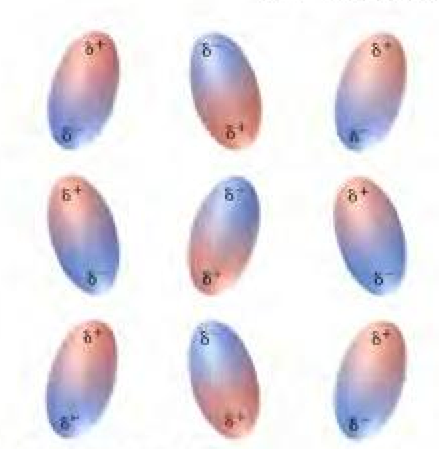




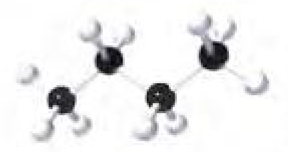
(a) Neopentano
p. ebullición = 9,5 °C

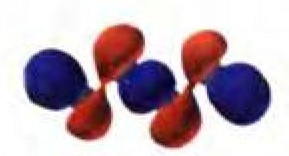
(b) Pentano
p. ebullición = 36,1 °C

▲ FIGURA 13.25 **Formas moleculares y polarizabilidad**
La molécula alargada de pentano se polariza más fácilmente que la molécula compacta de neopentano. Las fuerzas intermoleculares son más fuertes en el pentano que en el neopentano. El pentano hierve a una temperatura más alta que el neopentano.



▲ FIGURA 13.26 **Interacciones dipolo-dipolo**
Los dipolos tienden a ordenarse por sí mismos con el extremo positivo de un dipolo apuntando hacia el extremo negativo de un dipolo vecino. Normalmente, el movimiento térmico rompe esta disposición ordenada. Sin embargo, esta tendencia de los dipolos a alinearse entre sí, puede afectar a las propiedades físicas, como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos.









▲ **Butano y acetona**
Los diagramas inferiores son diagramas de potencial electrostático para el butano y la acetona. El color rojo indica las regiones de elevado potencial electrostático negativo.

dispersión, se esperaría que el punto de ebullición del NO(l) fuera intermedio entre los de N_2(l) y O_2(l), pero en la tabla anterior vemos que no es así. El NO(l) tiene el punto de ebullición más alto de los tres.

EJEMPLO 13.5

Comparación de las propiedades físicas de las sustancias polares y no polares. ¿Qué compuesto orgánico espera que tenga el punto de ebullición más alto, el hidrocarburo utilizado como combustible butano, C_4H_{10}, o el disolvente orgánico acetona, $(CH_3)_2CO$?

Solución

Vamos a empezar con una comparación de masas moleculares. Como las dos sustancias tienen una masa molecular de 58 u, tenemos que basar nuestra predicción en otros factores.

A continuación, vamos a ver si una de las moléculas es polar. La diferencia de electronegatividad entre C y H es tan pequeña que, generalmente, los hidrocarburos son no polares. La molécula de acetona tiene un átomo de O y esperamos un fuerte dipolo de enlace carbono-oxígeno. A veces es necesario hacer un esquema de la estructura de una molécula para ver si sus características de simetría hacen que los momentos de enlace se cancelen. Sin embargo, no se necesita hacer esto con la molécula de acetona porque sólo el enlace C = O tiene un dipolo grande, y no puede ser anulado por los dipolos de otros enlaces. La acetona debe tener un momento dipolar resultante y, por tanto, es una molécula *polar*. Para dos sustancias con la misma masa molecular, una polar y otra no polar, se espera que la sustancia polar, la acetona, tenga el punto de ebullición más alto. (Los puntos de ebullición experimentales son: butano, −0,5 °C; acetona, 56,2 °C.)

Ejemplo práctico A: ¿Cuál de las siguientes sustancias espera que tenga el punto de ebullición más alto: C_3H_8, CO_2, CH_3CN? Explíquelo.

Ejemplo práctico B: Clasifique los siguientes compuestos en el orden esperado de punto de ebullición creciente: C_8H_{18}, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_3CH$, C_6H_5CHO, SO_3 (octano, butano, isobutano, benzaldehído y trióxido de azufre, respectivamente).

Resumen de las fuerzas de Van der Waals

Respecto a la importancia de las fuerzas de Van der Waals, considere lo siguiente:

- *Las fuerzas de dispersión (de London) existen en todos los tipos de moléculas.* Implican desplazamientos de todos los electrones en las moléculas y aumentan al aumentar la masa molecular. También dependen de la forma de la molécula.
- *Las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes* implican desplazamientos de los pares de electrones de los enlaces en lugar de desplazamientos globales en las moléculas. Sólo se encuentran en sustancias con momentos dipolares resultantes, en moléculas polares. Su efecto se *añade* al de las fuerzas de dispersión, también presentes.
- *Cuando se comparan sustancias de masas moleculares semejantes,* las fuerzas entre dipolos pueden producir diferencias importantes en propiedades como el punto de fusión, punto de ebullición y entalpía de vaporización.
- *Cuando se comparan sustancias de masas moleculares muy diferentes*, las fuerzas de dispersión normalmente son más importantes que las fuerzas dipolares.

Vamos a ver cómo se relacionan estas afirmaciones con los datos de la Tabla 13.5, que incluye una división aproximada de las fuerzas de Van der Waals en fuerzas de dispersión y en fuerzas debidas a los dipolos. Las masas moleculares de HCl y F_2 son comparables, pero debido a que el HCl es polar, tiene un valor de ΔH_{vap} mucho mayor y un punto de ebullición más alto que el F_2. Dentro de la serie HCl, HBr, y HI, la masa molecular aumenta rápidamente y ΔH_{vap} y los puntos de ebullición aumentan en el orden HCl $<$ HBr $<$ HI. El carácter más polar del HCl y HBr en relación al HI no es suficiente para invertir las tendencias producidas por el aumento de masas moleculares; las fuerzas de dispersión son las fuerzas intermoleculares predominantes.

TABLA 13.5 Fuerzas intermoleculares y propiedades de algunas sustancias

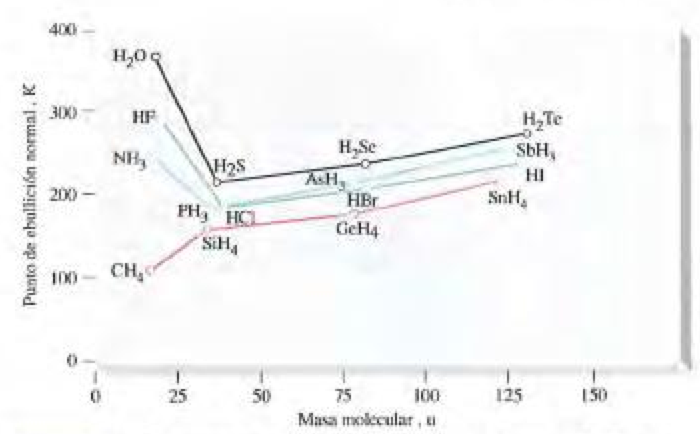
	Masa molecular, u	Momento dipolar, D	Fuerzas de Van der Waals		ΔH_{vap}, kJ/mol	Punto de ebullición, K
			% Dispersión	% Dipolo		
F_2	38,00	0	100	0	6,86	85,01
HCl	36,46	1,08	81,4	18,6	16,15	188,11
HBr	80,92	0,82	94,5	5,5	17,61	206,43
HI	127,91	0,44	99,5	0,5	19,77	237,80

EJEMPLO 13.6

Relación entre las fuerzas intermoleculares y las propiedades físicas. Clasifique las siguientes sustancias en el orden creciente de sus puntos de ebullición: CCl_4, Cl_2, ClNO, N_2.

Solución

Tres de las sustancias son no polares. Para ellas, las intensidades de las fuerzas de dispersión y, por tanto, los puntos de ebullición, deberían aumentar al aumentar la masa molecular; es decir, $N_2 < Cl_2 < CCl_4$. La molécula ClNO tiene una masa molecular de 65,5 u, comparable a la del Cl_2, 70,9 u, pero la molécula ClNO es polar (ángulo de enlace ≈ 120 °). Esto sugiere fuerzas intermoleculares más fuertes y un punto de ebullición más alto para el ClNO que para el Cl_2. No es de esperar que el punto de ebullición del ClNO sea más alto que el de CCl_4, sin embargo, debido a la gran diferencia en las masas moleculares (65,5 u comparado con 154 u). El orden esperado es $N_2 < Cl_2 < ClNO < CCl_4$. (Los puntos de ebullición experimentales son 77,3, 239,1, 266,7 y 349,9 K, respectivamente.)



▲ FIGURA 13.27 **Comparación de los puntos de ebullición de algunos hidruros de los elementos de los grupos 14, 15, 16 y 17**
Los valores para NH_3, H_2O y HF son anormalmente altos comparados con los de otros miembros de sus grupos.

▲ FIGURA 13.28
Enlace de hidrógeno en el fluoruro de hidrógeno gaseoso
En el fluoruro de hidrógeno gaseoso muchas de las moléculas de HF están asociadas en estructuras cíclicas $(HF)_6$ del tipo de la dibujada aquí. Cada átomo de H se enlaza a un átomo de F por un enlace covalente simple ( ) y a otro átomo de F mediante un enlace de hidrógeno (···).


Ejemplo práctico A: Clasifique los siguientes compuestos en el orden esperado de puntos de ebullición crecientes: Ne, He, Cl_2, $(CH_3)_2CO$, O_2, O_3.

Ejemplo práctico B: A continuación se indican los valores de ΔH_{vap} y los puntos de ebullición normal para varios líquidos: H_2, 0,92 kJ/mol; CH_4, 8,16 kJ/mol; C_6H_6, 31,0 kJ/mol; CH_3NO_2, 34,0 kJ/mol. Explique las diferencias entre estos valores.

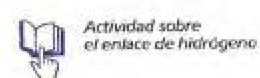
13.6 Enlace de hidrógeno

La Figura 13.27 muestra la representación de los puntos de ebullición de una serie de compuestos semejantes en función de la masa molecular, y demuestra que algunas características no pueden explicarse por los tipos de fuerzas intermoleculares consideradas hasta este momento. Los compuestos de hidrógeno (hidruros) de los elementos del Grupo 14 muestran un comportamiento normal; es decir, los puntos de ebullición aumentan de forma regular al aumentar la masa molecular. Pero hay tres excepciones sorprendentes en los Grupos 15, 16 y 17. Los puntos de ebullición del NH_3, H_2O y HF son tan altos o más que los de cualquier hidruro de su grupo, no el más bajo como cabría esperar. La causa de este comportamiento excepcional es un tipo especial de fuerza intermolecular, como se puede ver para el fluoruro de hidrógeno en la Figura 13.28. A continuación se indican los puntos principales que se establecen en esta figura.

1. La alineación de los dipolos HF coloca un átomo de H entre dos átomos de F. Como el tamaño del átomo de H es muy pequeño, los dipolos se encuentran muy próximos entre sí y producen fuertes atracciones *dipolo-dipolo*.
2. Aunque un átomo de H está enlazado covalentemente a un átomo de F, también está enlazado débilmente al átomo de F de una molécula de HF cercana. Esto ocurre a través de un par de electrones solitario del átomo de F. Cada átomo de H actúa como puente entre dos átomos de F.
3. El ángulo de enlace entre dos átomos de F unidos por un átomo de H (es decir, el ángulo de enlace, F—H···F) es aproximadamente 180°.



▲ **Distribución de la densidad electrónica en el HF**



El tipo de enlace intermolecular que hemos estado describiendo se denomina enlace de hidrógeno. Un **enlace de hidrógeno** se forma cuando un átomo de H unido a un átomo muy electronegativo es atraído simultáneamente por un átomo muy electronegativo de una molécula vecina. En la formación del enlace de hidrógeno, el átomo muy electronegativo al que está enlazado covalentemente un átomo de H atrae la densidad electrónica del núcleo de H, un protón, que entonces es atraído por un par solitario de electrones de un átomo muy electronegativo de una molécula vecina.

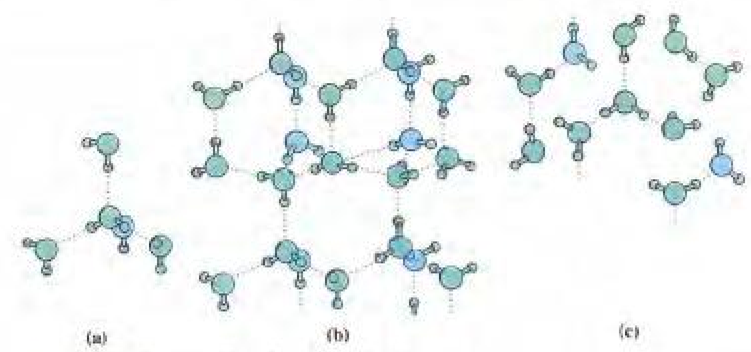
Los enlaces de hidrógeno son posibles sólo en algunos compuestos que contienen hidrógeno, porque el resto de los átomos tienen electrones en las capas internas para proteger sus núcleos de la atracción de los pares de electrones solitarios de los átomos cercanos. Sólo los átomos de F, O y N cumplen los requerimientos necesarios para la formación del enlace de hidrógeno. Ocasionalmente se encuentran enlaces de hidrógeno débiles entre un átomo de H de una molécula y un átomo de Cl o S en una molécula vecina. Los enlaces de hidrógeno, comparados con otras fuerzas intermoleculares, son relativamente fuertes; sus energías son del orden de 15 a 40 kJ/mol. Por el contrario, los enlaces covalentes sencillos son mucho más fuertes, mayores de 150 kJ/mol. (*Véase* la Tabla 11.3 para comparaciones posteriores.)

El enlace de hidrógeno en el agua

El agua ordinaria es sin duda la sustancia más común en la que tiene lugar el enlace de hidrógeno. La Figura 13.29 muestra una molécula de agua que está unida a cuatro moléculas vecinas en una ordenación tetraédrica por enlaces de hidrógeno. En el hielo, los enlaces de hidrógeno mantienen a las moléculas de agua en una estructura rígida pero bastante abierta. Cuando el hielo funde, sólo se rompe una fracción de enlaces de hidrógeno. Una indicación de esto es el calor de fusión relativamente bajo del hielo (6,01 kJ/mol). Es mucho menor del que se podía esperar si todos los enlaces de hidrógeno se rompieran durante la fusión.

La estructura abierta del hielo que se muestra en la Figura 13.29 proporciona al hielo una densidad baja. Cuando el hielo funde, algunos enlaces de hidrógeno se rompen. Esto

Modelo del hielo



▲ **FIGURA 13.29 Enlace de hidrógeno en el agua**
(a) Cada molécula de agua está unida a otras cuatro mediante enlaces de hidrógeno. La ordenación es tetraédrica. Cada átomo de H está situado a lo largo de una línea que une los dos átomos de O, pero más próximo a un átomo de O (100 pm) que al otro (180 pm). **(b)** La estructura cristalina del hielo. Los átomos de H se encuentran entre pares de átomos de O, también más próximos a un átomo de O que al otro. Las moléculas que se encuentran en el plano por detrás de la página tienen color azul. Los átomos de O se ordenan en anillos hexagonales flexionados dispuestos en capas. Este modelo característico se refleja en las formas hexagonales de los copos de nieve. **(c)** En el líquido, las moléculas de agua tienen enlaces de hidrógeno sólo con algunas de sus vecinas. Esto permite a las moléculas de agua empaquetarse más densamente en el líquido que en el sólido.



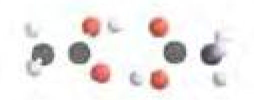
▲ **FIGURA 13.30**
Comparación de las densidades del sólido y el líquido
Resulta familiar la vista de cubos de hielo flotando en el agua líquida (izquierda). El hielo es menos denso que el agua líquida. Sin embargo, la situación más frecuente es la de la parafina de la cera (derecha). La parafina sólida es más densa que el líquido y se hunde hasta el fondo del vaso.

permite a las moléculas de agua estar ordenadas de forma más compacta, lo que justifica el aumento de densidad cuando el hielo funde. Es decir, el número de moléculas de H_2O por unidad de volumen es mayor en el líquido que en el sólido.

Cuando el agua líquida se calienta por encima del punto de fusión, los enlaces de hidrógeno continúan rompiéndose. Las moléculas se empaquetan más y la densidad del agua líquida continúa aumentando. El agua líquida alcanza su máxima densidad a 3,98 °C. Por encima de esta temperatura el agua posee un comportamiento "normal": su densidad disminuye al aumentar la temperatura. Este comportamiento inusual del punto de congelación del agua explica por qué un lago de agua dulce congela de arriba abajo. Cuando la temperatura del agua desciende por debajo de 4 °C, el agua más densa se hunde al fondo del lago y el agua más fría de la superficie congela. Entonces el hielo de la superficie del lago tiende a aislar al agua que se encuentra por debajo del hielo, de pérdidas de calor. Esto permite sobrevivir a los peces en el invierno en un lago que ha congelado por arriba. Sin el enlace de hidrógeno, todos los lagos congelarían de abajo hacia arriba; y los peces, los pequeños animales que viven en el fondo y las plantas acuáticas no sobrevivirían en el invierno. La relación entre la densidad del agua líquida y el hielo se compara con la relación de densidades líquido/sólido más común, en la Figura 13.30.

Otras propiedades afectadas por el enlace de hidrógeno

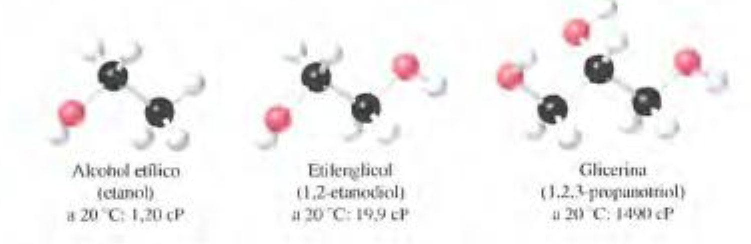
El agua es un ejemplo de sustancia cuyas propiedades se ven afectadas por el enlace de hidrógeno, pero hay numerosas más. En el ácido acético, CH_3COOH, las moléculas tienden a unirse por pares formando *dímeros* (moléculas dobles) tanto en estado líquido como en vapor (*véase* la Figura 13.31). Cuando el ácido acético se evapora, no todos los enlaces de hidrógeno se rompen y, como resultado, el calor de vaporización es anormalmente bajo.

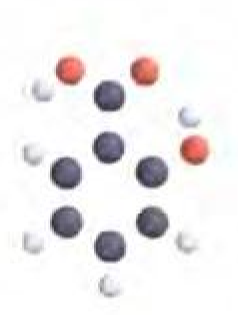


▲ **FIGURA 13.31**
Un dímero de ácido acético
El contorno de densidad electrónica mostrando el enlace de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno también puede ayudarnos a comprender algunos aspectos de la viscosidad. En los alcoholes, el átomo de H en un grupo —OH de una molécula, puede formar un enlace de hidrógeno con un átomo de O de una molécula de alcohol vecina. Una molécula de alcohol con dos grupos —OH (un *diol*), tiene más posibilidades de formación de enlaces de hidrógeno que un alcohol comparable con un único grupo —OH.

Al tener fuerzas intermoleculars más fuertes, se puede esperar que el diol fluya más lentamente, es decir, tenga mayor viscosidad, que el alcohol sencillo. Cuando están presentes más grupos —OH (*polioles*), se espera un mayor aumento de viscosidad. Estas comparaciones se ilustran con los tres alcoholes que se muestran a continuación. (La unidad cP es el centipoise. La unidad SI de viscosidad es $1\ N \cdot s \cdot m^{-2} = 10\ P$.)





▲ El contorno de densidad electrónica mostrando el enlace de hidrógeno intramolecular en el ácido salicílico.

Enlace de hidrógeno *inter*molecular e *intra*molecular

Todos los ejemplos de enlace de hidrógeno presentados hasta este momento han implicado un fuerza intermolecular *entre* dos moléculas, y se denomina enlace de hidrógeno *inter*molecular. Existe otra posibilidad en moléculas con un átomo de H unido covalentemente a un átomo muy electronegativo (por ejemplo, O o N) y con otro átomo muy electronegativo cercano en la misma molécula. Este tipo de enlace de hidrógeno *dentro* de la misma molécula se denomina enlace de hidrógeno *intra*molecular. Como se puede ver en el modelo molecular del ácido salicílico en el margen, un enlace de hidrógeno in-



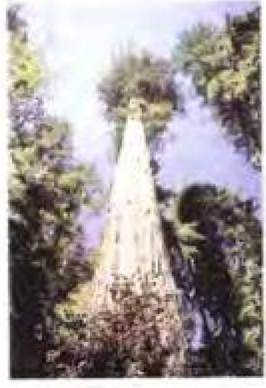
▲ Ácido *para*-hidroxibenzoico (no hay enlace de hidrógeno intramolecular).

tramolecular (representado por una línea punteada) une el grupo —OH al oxígeno con doble enlace del grupo —COOH en la misma molécula. Para resaltar la importancia de la geometría molecular sobre las condiciones necesarias para el enlace de hidrógeno intramolecular, sólo necesitamos considerar un isómero del ácido salicílico denominado ácido *para*-hidroxibenzoico. En esta molécula el átomo de H del grupo —COOH está demasiado cerca del átomo de O del mismo grupo para formar un enlace de hidrógeno, y el átomo de H del grupo —OH en el lado opuesto de la molécula está demasiado lejos. El enlace de hidrógeno intramolecular no ocurre en esta situación.

El enlace de hidrógeno en la materia viva

Algunas reacciones químicas en la materia viva implican estructuras complejas, como proteínas y ADN, y en estas reacciones algunos enlaces deben romperse y volverse a formar con facilidad. El enlace de hidrógeno es el único tipo de enlace con energía adecuada que permite hacer esto, como se verá en el Capítulo 28. También se verá que los enlaces de hidrógeno, tanto intra como intermoleculares están implicados en estas estructuras complejas.

El enlace de hidrógeno puede dar una respuesta al enigma de cómo algunos árboles son capaces de crecer hasta alturas tan grandes. En el Capítulo 6 se vio que la presión atmosférica es capaz de empujar una columna de agua hasta una altura máxima de aproximadamente 10 m. Debe haber otros factores implicados en transportar el agua hasta la copa de los árboles secuoya, a 100 m de altura. En el próximo capítulo veremos la presión osmótica y su capacidad para empujar al agua a través de las membranas, pero el enlace de hidrógeno parece ser también un factor en el transporte de agua en los árboles. En el xilema, finas columnas de agua suben desde las raíces hasta las hojas en las copas de los árboles. En estas columnas, las moléculas de agua están asociadas por enlaces de hidrógeno entre sí, donde cada molécula de agua actúa como una unión en una cadena de cohesión. Cuando una molécula de agua se evapora en una hoja, otra molécula de la cadena se desplaza y toma su lugar y todas las demás moléculas son empujadas en la cadena. En último término, una nueva molécula de agua se une a la cadena en la raíz.



▲ **Secuoyas**
El misterio de cómo pueden estos árboles llevar el agua hasta las hojas que están a más de 100 m de altura, puede explicarse mediante el enlace de hidrógeno.

13.7 Los enlaces químicos como fuerzas intermoleculares

En la mayor parte de las sustancias covalentes, las fuerzas intermoleculares son bastante débiles comparadas con los enlaces entre átomos dentro de las moléculas. Por este motivo las sustancias covalentes de masa molecular pequeña (con fuerzas de dispersión débiles) son generalmente gaseosas a temperatura ambiente. Otras sustancias, normalmente con masas moleculares mayores (con fuerzas de dispersión mayores), son líquidas. Y otras son sólidas, con puntos de fusión moderadamente bajos.

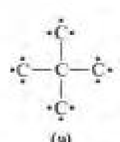
En unas pocas sustancias, conocidas como sólidos de *redes covalentes*, los enlaces covalentes se extienden a todo el sólido cristalino. En estos casos todo el cristal se mantiene unido por grandes fuerzas. Considere, por ejemplo, dos de las formas alotrópicas en las que se puede encontrar el carbono puro: diamante y grafito.

Diamante La Figura 13.32 muestra una forma de enlazarse los átomos de carbono entre sí en una ordenación muy extensa o cristal. La estructura de Lewis en dos dimensiones (Figura 13.32a) es útil sólo para mostrar que este esquema de enlace implica un número de átomos de carbono cada vez mayor que conduce a una molécula gigante. No nos da ninguna información de la estructura tridimensional de la molécula. Por eso necesitamos la visión del cristal de la Figura 13.32b. Cada átomo se enlaza a otros cuatro. Los átomos 1, 2 y 3 se encuentran en un plano y el átomo 4 por encima de este plano. Los átomos 1, 2, 3 y 5 definen un tetraedro con el átomo 4 en su centro. Desde una determinada dirección se puede ver una ordenación hexagonal no plana de átomos de carbono (gris).

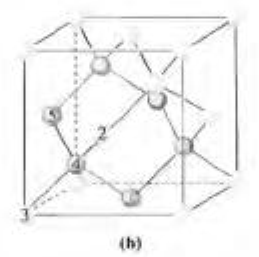


Modelos de diamante, grafito y C_{60}

▶ FIGURA 13.32
La estructura del diamante
(a) Una parte de la estructura de Lewis. **(b)** Estructura cristalina. Cada átomo de carbono se enlaza a otros cuatro de forma tetraédrica. La parte del cristal completo que se muestra aquí se denomina celda unidad.



(a)



(b)

RECUERDE ▶ que cuatro átomos dirigidos desde un átomo central hacia los vértices de un tetraedro corresponden a la hibridación sp^3.

▶ Otro sólido de red covalente que contiene silicio es la sílice, dióxido de silicio, SiO_2.

Si la mitad de átomos de carbono se sustituye por átomos de silicio, la estructura resultante es la del carburo de silicio (carborundo). Tanto el diamante como el carburo de silicio son extremadamente duros y a esto se debe su extenso uso como abrasivos. De hecho, el diamante es la sustancia más dura que se conoce. Para rayar o romper los cristales de diamante o carburo de silicio, deben romperse los enlaces covalentes. Estos dos materiales no son conductores de la electricidad y no funden ni subliman hasta que se alcanzan temperaturas muy altas. El SiC sublima a 2700 °C, y el diamante funde por encima de 3500 °C.

Grafito. Los átomos de carbono pueden enlazarse entre sí de una forma diferente para dar lugar a un sólido con propiedades muy diferentes a las del diamante. Este enlace implica un conjunto de orbitales $sp^2 + p$. Los tres orbitales sp^2 se encuentran en un plano formando ángulos de 120 °. El orbital p es perpendicular a este plano, dirigido hacia arriba y hacia abajo. Estos orbitales son los mismos que utilizan los átomos de carbono en el benceno, C_6H_6 (descrito en la Figura 12.26). Este tipo de enlace conduce a la estructura cristalina que se muestra en la Figura 13.33. Cada átomo de carbono forma enlaces covalentes fuertes con tres átomos de carbono vecinos en el mismo plano, dando lugar a capas de átomos de carbono en una ordenación hexagonal. Los electrones p de los átomos de carbono están *deslocalizados*; no están restringidos a la región entre dos átomos de carbono, pero están compartidos por muchos átomos. El enlace dentro de una capa es fuerte, pero entre capas es mucho más débil. Esto puede verse por las distancias de enlace. La distancia de enlace C—C dentro de una capa es 142 pm (comparada con 139 pm en el benceno); entre las capas es de 335 pm.

La estructura del cristal del grafito es única y le proporciona algunas propiedades características. Como el enlace entre las capas es débil, las capas pueden deslizarse unas sobre otras fácilmente. Como resultado el grafito es un buen lubricante, tanto en forma seca como en suspensión en aceite*. Si se ejerce una presión moderada sobre un trozo de grafito, las capas de grafito se deshacen; esto es lo que sucede cuando utilizamos un lápiz de grafito. Además, como los electrones p están *deslocalizados*, se mueven a través de los planos de los átomos de carbono cuando se aplica un campo eléctrico; el grafito conduce la electricidad. Una importante aplicación del grafito es en electrodos de las baterías y en procesos industriales de electrólisis. El diamante no conduce la electricidad porque todos sus electrones de valencia están localizados o fijos permanentemente en enlaces covalentes simples.

142 pm

335 pm

▲ FIGURA 13.33
La estructura del grafito

Otras formas alotrópicas del carbono

En 1985 se descubrió la primera forma alotrópica de lo que posteriormente se vio que era una amplia serie de compuestos. En experimentos diseñados para simular las condiciones que existen cerca de las estrellas rojas gigantes, se descubrieron una serie de compuestos de carbono que fueron caracterizados por espectroscopia de masas. El pico más intenso del espectro se encontró a 720 u, correspondiente a la molécula C_{60}. Durante un

* Las propiedades lubricantes del grafito parecen depender también de la presencia de moléculas de oxígeno entre las capas de átomos de carbono. Cuando el grafito se calienta fuertemente al vacío, es mucho menos lubricante.



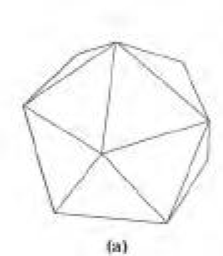
▲ El grafito conduce la electricidad
En el grafito los electrones deslocalizados permiten la conducción de la electricidad. En esta foto, la "mina" de un lápiz, una mezcla de grafito y arcilla, se utiliza como electrodo para completar el circuito. El vaso de precipitados contiene una disolución de iones que conduce la corriente entre los electrodos de lápices.

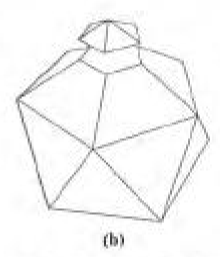
tiempo, la propuesta de una estructura aceptable para esta molécula fue un reto. Ni la estructura del diamante ni la del grafito podían justificar una molécula con 60 átomos de carbono, ya que los enlaces "colgantes" debían permanecer en los bordes de las estructuras. La estructura que se propuso finalmente y que fue confirmada por cristalografía de rayos X, es la de un *icosaedro truncado*, una figura tridimensional compuesta por doce pentágonos y 20 caras hexagonales, con un átomo de carbono en cada uno de sus 60 vértices (*véase* la Figura 13.34). Esta figura se parece a un balón de fútbol y también a las cúpulas geodésicas. De hecho, el parecido con la cúpula geodésica condujo al nombre propuesto "buckminsterfullerenos", después, simplemente *fullerenos* y finalmente, de forma coloquial, "buckyballs". (La cúpula geodésica es una forma arquitectónica desarrollada por R. Buckminster Fuller). Desde 1985, se han descubierto otros muchos fullerenos, incluyendo C_{70}, C_{74}, y C_{82}. Los fullerenos también pueden formar compuestos, algunos por ataque de átomos o grupos de átomos a su superficie, otros incluyendo un átomo dentro de la estructura del fullereno. Hasta la fecha se han obtenido varios miles de fullerenos.

La investigación sobre fullerenos ha conducido al descubrimiento de un tipo de forma alotrópica del carbono, los *nanotubos*. Podemos pensar en la estructura de un nanotubo de la siguiente manera: imagine una ordenación bidimensional de anillos hexagonales de átomos de carbono, denominada hoja de grafeno. Una estructura macroscópica análoga es una malla hexagonal de alambre. Ahora imagine que se enrolla la hoja de grafeno dentro de un cilindro (algo que un corte de rollo de esta malla parece hacer de forma natural). Finalmente cierre los extremos de la hoja de grafeno cilíndrica con un fullereno (*véase* la Figura 13.35). Los diámetros de estos tubos son del orden de unos pocos nanómetros (de aquí el nombre de *nano*tubos). Su longitud puede variar desde unos pocos nanómetros hasta un micrómetro o más. Los nanotubos poseen propiedades electrónicas y mecánicas inusuales que prometen algunas aplicaciones en el mundo macroscópico y probablemente muchas más en el mundo submicroscópico de la *nanotecnología*. Por ejemplo, los nanotubos podrían utilizarse algún día en canales moleculares en el interior de las células.

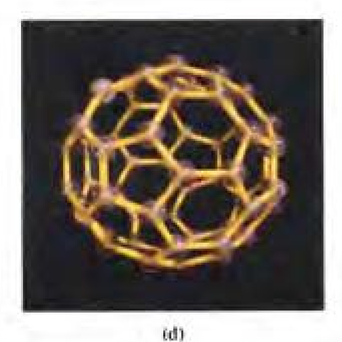
Fuerzas entre iones

Cuando se predicen las propiedades de un sólido iónico, a menudo nos enfrentamos con esta cuestión: ¿es difícil romper un cristal y separarlo en sus iones? Esto depende de la *energía de red* de un cristal. La **energía de red** es la energía que se desprende cuando los

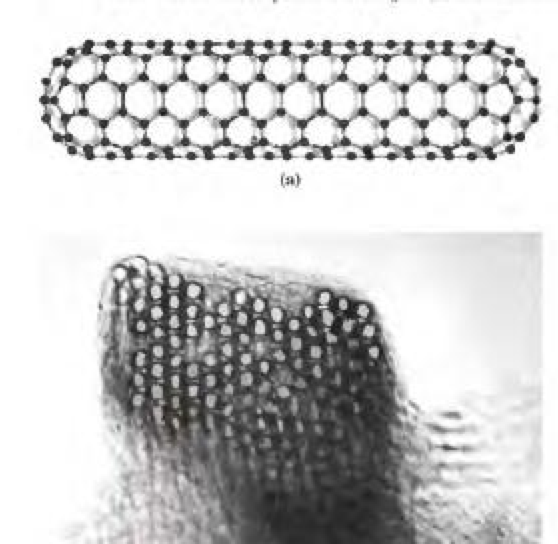

(a)


(b)


(c)


(d)

▲ FIGURA 13.34 Fullerenos
(a) Un icosaedro, figura formada por 20 triángulos equiláteros. En cada uno de los vértices se encuentran cinco triángulos. **(b)** El corte o truncamiento de uno de los vértices descubre una nueva cara pentagonal. **(c)** El icosaedro truncado. Doce pentágonos han reemplazado a los 12 vértices originales y los 20 triángulos equiláteros han sido reemplazados por 20 hexágonos. **(d)** La molécula C_{60}.



▲ FIGURA 13.35 **Nanotubos**
(a) El modelo de bolas y barras de un nanotubo. **(b)** Un paquete de nanotubos de paredes sencillas.

iones *gaseosos* totalmente separados, positivos y negativos, se unen para formar *un mol* de un compuesto iónico *sólido*. Las energías de red pueden ser útiles para predecir los puntos de fusión y las solubilidades en agua de los compuestos iónicos. En la Sección 13.9 examinaremos cómo calcular las energías de red. Sin embargo, a veces, sólo necesitamos hacer comparaciones *cualitativas* de las fuerzas entre iones, y para ello es bastante efectiva la siguiente generalización.

> La fuerza atractiva entre un par de iones con carga opuesta aumenta al aumentar la carga de los iones y al disminuir su tamaño.

Esta idea se ilustra en la Figura 13.36.



▶ FIGURA 13.36
Fuerzas de atracción interiónicas
La fuerza de atracción entre los iones Mg^{2+} y O^{2-} es aproximadamente siete veces mayor que entre el Na^+ y Cl^-, debido a las mayores cargas de los iones y la mayor proximidad de sus centros.

▶ Las energías de red se tratan con más detalle en la Sección 13.9

Para la mayor parte de los compuestos iónicos, las energías de red son suficientemente grandes como para que los iones no se separen del cristal con facilidad y pasen al estado gaseoso. Los sólidos iónicos no subliman a temperaturas ordinarias. Los sólidos iónicos se pueden fundir suministrando suficiente energía térmica como para romper la red del cristal. En general, cuanto mayor es la energía de red, más alto es el punto de fusión.

La energía necesaria para romper un cristal iónico cuando se disuelve es el resultado de la interacción de los iones en el cristal con las moléculas del disolvente. Sin embargo, la medida en la que un sólido iónico se disuelve en un disolvente depende sólamente en parte de la energía de red del sólido iónico. No obstante, como regla aproximada, cuanto menor es la energía de red mayor es la cantidad de un sólido iónico que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente.

EJEMPLO 13.7

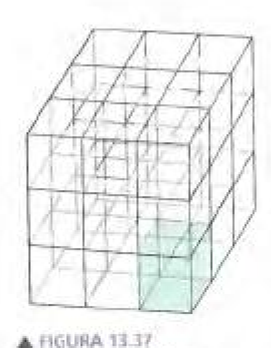
Predicción de las propiedades físicas de los compuestos iónicos. ¿Cuál de los siguientes compuestos tiene el punto de fusión más alto, KI o CaO?

Solución

Ca^{2+} y O^{2-} tienen una carga mayor que K^+ e I^-. Además, el Ca^{2+} es de menor tamaño que el K^+, y el O^{2-} es menor que el I^-. Ciertamente es de esperar que las fuerzas entre iones en el CaO cristalino sean mucho mayores que en el KI. El CaO debe tener el punto de fusión más alto. (Los puntos de fusión observados son 677 °C para KI y 2590 °C para CaO.)

Ejemplo práctico A: Cite un compuesto iónico para el que esperaría un punto de fusión más bajo que el del KI y otro con punto de fusión más alto que el del CaO.

Ejemplo práctico B: ¿Cuál debe esperar que tenga mayor solubilidad en agua, el NaI o el $MgCl_2$? Explíquelo.



▲ FIGURA 13.37
La red espacial cúbica
Un paralelepípedo típico formado por la intersección de planos perpendiculares entre sí, está coloreado en verde, es un cubo. Se puede formar una red infinita por simples desplazamientos del cubo verde en las tres direcciones perpendiculares (es decir, izquierda y derecha, arriba y abajo, y hacia delante y hacia atrás).



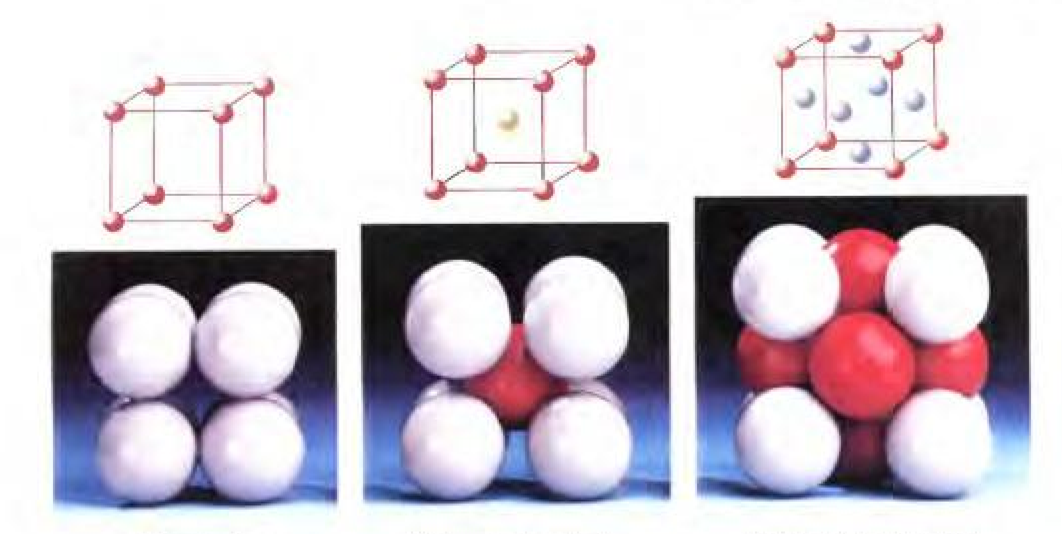
13.8 Estructuras cristalinas

Los cristales, como el hielo, la sal común, el cuarzo o las piedras preciosas, han despertado interés desde los tiempos más remotos. No obstante, sólo en épocas relativamente recientes se han llegado a conocer los fundamentos del estado cristalino. Este conocimiento arrancó del invento del microscopio óptico y se expandió enormemente a partir del descubrimiento de los rayos X. La idea clave, apoyada ahora por innumerables experimentos, es que la regularidad que se observa en los cristales a nivel macroscópico es debida a un patrón regular subyacente en la ordenación de los átomos, iones o moléculas.

Redes cristalinas

Probablemente se le ocurren muchas situaciones en las que hay que tratar con patrones repetitivos en una o dos dimensiones. Esto podría incluir diseños como un borde decorativo cosido sobre una pieza de tela, el empapelado de una habitación, o la creación de un dibujo con losetas.

Sin embargo, para describir las estructuras de los cristales, tenemos que trabajar con patrones *tri*dimensionales. Esto se hace mediante tres conjuntos de planos paralelos que reciben el nombre de *red*. Se ha elegido un caso especial para la Figura 13.37: los planos son equidistantes y perpendiculares entre sí, cortándose con ángulos de 90°. Esto se denomina una red *cúbica*. Puede utilizarse para describir algunos cristales. Para otros, la red adecuada puede implicar planos que no son equidistantes o que se cortan con ángulos distintos de 90°. En total hay siete posibilidades para las redes cristalinas, pero se hará hincapié únicamente en la red cúbica.



Actividad sobre las celdas unidad

▲ FIGURA 13.38 **Celdas unidad en el sistema cristalino cúbico**
En la fila de arriba, los dibujos de líneas y bolas sólo muestran los centros de las esferas (átomos) en sus posiciones respectivas en las celdas unidad. Los modelos compactos en la fila de abajo muestran contactos entre esferas (átomos). En la celda cúbica simple, las esferas hacen contacto a lo largo de cada arista. En la celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc), el contacto de las esferas es a lo largo de la diagonal del cubo. En la celda cúbica centrada en las caras (fcc) el contacto es a lo largo de la diagonal de cada cara. Las esferas que se muestran aquí son átomos idénticos; el color sólo se utiliza para resaltarlos.

Los planos de la red se cortan obteniéndose figuras tridimensionales que tienen seis caras ordenadas en tres conjuntos de planos paralelos. Estas figuras se denominan *paralelepípedos*. En la Figura 13.37 estos paralelepípedos son cubos. Un paralelepípedo que puede utilizarse para generar la red completa por simples desplazamientos en línea recta se denomina **celda unidad**. Donde es posible, se ordenan las redes espaciales tridimensionales de manera que los centros de las partículas estructurales del cristal (átomos, iones o moléculas) están situadas en puntos de la red. Si una celda unidad tiene partículas estructurales sólamente en sus vértices, se denomina celda unidad *primitiva* o celda cúbica simple, la celda unidad más sencilla que puede considerarse. Pero a veces se encuentran celdas unidad que tienen más partículas estructurales. En la estructura **cúbica centrada en el cuerpo (bcc)**, se encuentra una partícula estructural del cristal en el centro del cubo y también en cada vértice. En la estructura **cúbica centrada en las caras (fcc)** hay una partícula estructural en el centro de cada cara y también en cada vértice. Estas celdas unidad se muestran en la Figura 13.38.

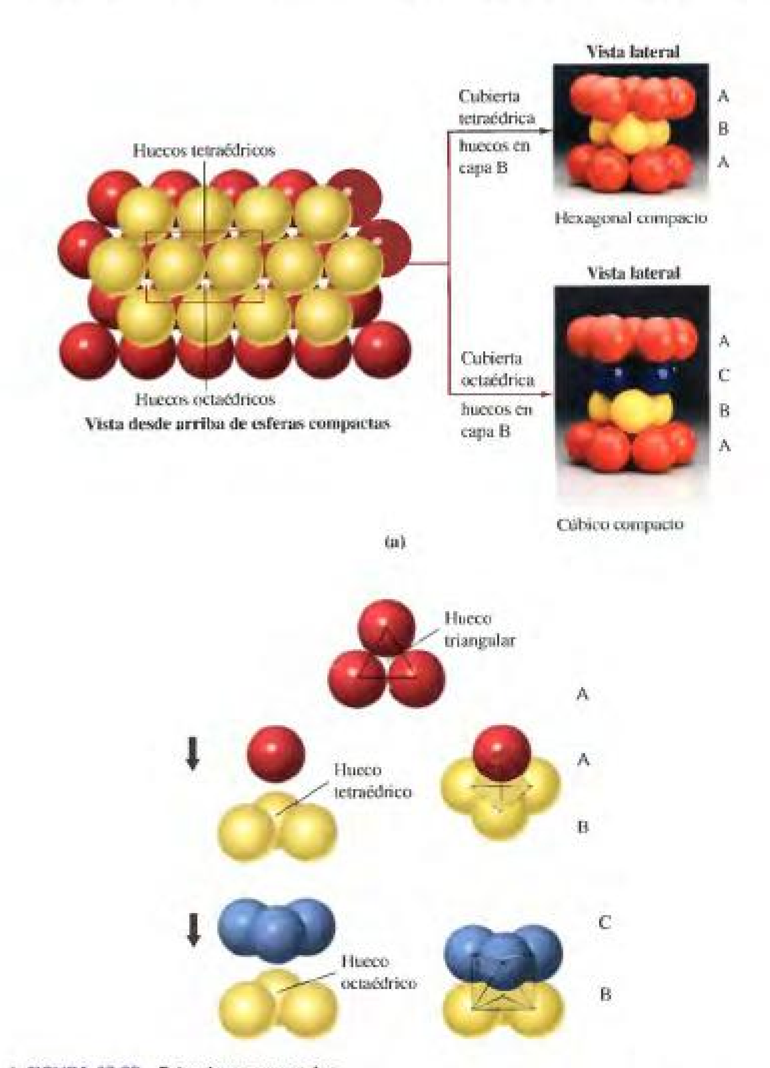


▲ Una pirámide de empaquetamiento compacto de bolas de cañón. Las naranjas en los escaparates de frutas a menudo se empaquetan en pirámides hexagonales compactas de forma que no se deslizan.

Estructuras compactas

A diferencia de las cajas, que pueden estar apiladas llenando todo el espacio, cuando se apilan esferas unas junto a otras, siempre hay espacios sin ocupar. Sin embargo, en algunas ordenaciones de esferas, estas llegan a estar lo más próximas posible y los agujeros o huecos se reducen al mínimo. Estas estructuras se denominan de empaquetamiento compacto y son la base de muchas estructuras cristalinas.

Para analizar las estructuras compactas de la Figura 13.39a, imaginemos una capa de esferas, la capa A (color rojo), en la que cada esfera está en contacto con otras seis ordenadas de forma hexagonal alrededor de ella. Entre las esferas se ven espacios abiertos o huecos. El espacio entre tres esferas formando un triángulo se denomina *hueco*



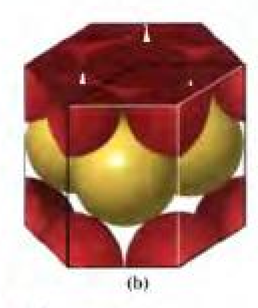
▲ **FIGURA 13.39 Estructuras compactas**
(a) Las esferas en la capa A son rojas, las de la capa B son amarillas, y en la capa C, azules.
(b) Los huecos en las estructuras compactas. El hueco triangular se forma por las tres esferas en una de las capas. El hueco tetraédrico se forma cuando una esfera de la capa superior se encuentra sobre un hueco triangular de la capa inferior. El hueco octaédrico se forma entre dos grupos de tres esferas de dos capas.





▲ FIGURA 13.40 **Una celda unidad cúbica centrada en las caras para el empaquetamiento cúbico compacto de esferas**
Las 14 esferas de la izquierda corresponden a un grupo mayor de esferas en una estructura cúbica con empaquetamiento compacto. Cada una de las dos capas centrales tiene seis átomos; las capas superior e inferior, una. La rotación del grupo de 14 esferas pone de manifiesto la celda unidad cúbica centrada en las caras fcc (derecha).

(a)



(b)

▲ FIGURA 13.41
Estructura cristalina hexagonal compacta (hcp)
(a) Una celda unidad está señalada en negro. Los átomos que forman parte de esta celda están coloreados. Observe que la celda unidad es un paralelepípedo, pero no un cubo. También se muestran tres celdas unidad contiguas. El conjunto de la celda unidad señalada y las regiones indicadas por líneas discontinuas, muestran las capas (ABA) descritas en la Figura 13.39.
(b) En el prisma hexagonal se muestran parte de las esferas compartidas en los vértices y la esfera única en el centro de la celda unidad.

triangular (*véase* la Figura 13.39). Una vez que se coloca la primera esfera de la siguiente capa, la capa B (color amarillo), queda fijado el patrón completo para esa capa. De nuevo, hay agujeros o huecos en la capa B, pero los huecos son de dos tipos diferentes. Los huecos *tetraédricos* caen directamente sobre las esferas de la capa A (*véase* la Figura 13.39). Los huecos *octaédricos* caen directamente sobre huecos de la capa A (*véase* la Figura 13.39).

Para la tercera capa, C, hay dos posibilidades. En una ordenación denominada **hexagonal compacta (hcp),** todos los huecos tetraédricos están tapados. La capa C es idéntica a la capa A, y la estructura comienza a repetirse a sí misma. En la otra ordenación denominada **cúbica compacta**, todos los huecos octaédricos están tapados. Las esferas de la capa C (azul) no coinciden con las de la capa A. Hasta la cuarta capa no empieza a repetirse la estructura.

Estudie la Figura 13.40 y verá que la estructura cúbica compacta tiene una celda unidad cúbica centrada en las caras. En la Figura 13.41 se muestra la celda unidad de la estructura hexagonal compacta. En ambas estructuras hcp y fcc, los huecos suponen sólamente el 25,96 por ciento del volumen total. Otra ordenación en la que el empaquetamiento de esferas no es tan compacto tiene una celda unidad cúbica centrada en el cuerpo. En esta estructura los huecos suponen el 31,98 por ciento del volumen total. Los mejores ejemplos de estructuras cristalinas basadas en el empaquetamiento compacto de esferas se encuentran en los metales. En la Tabla 13.6 se muestran algunos ejemplos.

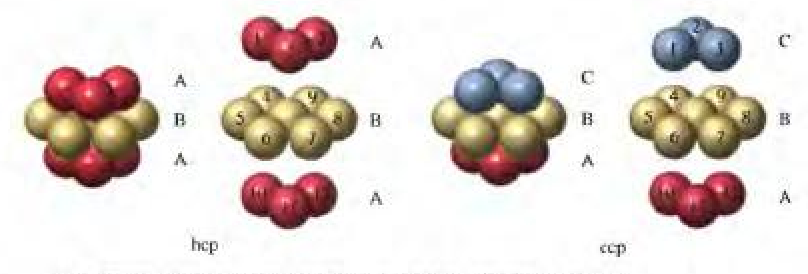
TABLA 13.6 Algunas características de estructuras compactas en metales

	Número de coordinación	Número de átomos por celda unidad	Ejemplos
Hexagonal compacta (hcp)	12	2	Cd, Mg, Ti, Zn
Cúbica centrada en las caras (fcc)	12	4	Al, Cu, Pb, Ag
Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)	8	2	Fe, K, Na, W

Número de coordinación y número de átomos por celda unidad

En las estructuras compactas de átomos, cada átomo está en contacto con varios más. Por ejemplo, ¿puede ver en la Figura 13.38 que el átomo central en la celda unidad bcc está en contacto con todos los átomos de los vértices? El número de átomos con los que está en contacto un átomo dado se denomina *número de coordinación*. Para la estructura bcc este número es 8. Para las estructuras fcc y hcp, el número de coordinación es 12. La forma más fácil de ver esto es a partir de la formación de capas de esferas descrita en la Figura 13.39. Cada esfera está en contacto con otras *seis* en la misma capa, *tres* en la capa superior, y *tres* en la capa inferior.

Aunque se utilizan nueve átomos para describir la celda unidad bcc, sería erróneo concluir que la celda unidad consta de nueve átomos. Como se muestra en la Figura 13.42a, sólo el átomo central pertenece *completamente* a la celda unidad bcc. Los otros átomos están compartidos con otras celdas unidad. Los átomos de los vértices están compartidos entre ocho celdas unidad adyacentes. Solamente un octavo de cada átomo de los vértices pertenece por completo a una celda unidad determinada (*véase* la Figura 13.42b). Por lo tanto, los ocho átomos de los vértices contribuyen colectivamente al equivalente de *un* átomo a la celda unidad. Entonces, el número total de átomos en una celda unidad bcc es *dos*



▲ **Ilustración del número de coordinación para las estructuras hcp y ccp**



¿Está preguntándose...?

¿Cómo calcular el volumen de los huecos en una estructura?

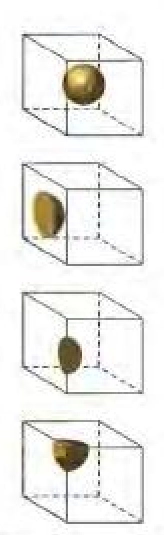
Para ilustrar esto, considere la estructura bcc. La razón del volumen ocupado y el volumen de la celda unidad es

$$f_v = \frac{\text{volumen de esferas en la celda unidad}}{\text{volumen de la celda unidad}}$$

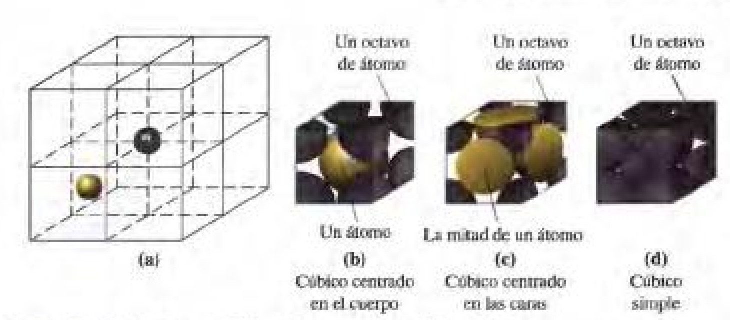
Si el radio del átomo es r, el volumen de la esfera es $(4/3)\pi r^3$, y por la construcción mostrada en la Figura 13.45, la arista del cubo es $r\frac{4}{\sqrt{3}}$. Así, tenemos

$$f_v = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(r\frac{4}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0{,}6802$$

puesto que hay dos esferas completas en la celda unidad. Así, el 68,02 por ciento de la celda unidad está ocupado y el 31,98 por ciento está vacío. Observe también que esto es así independientemente del radio de la esfera.



▲ **Compartición de las esferas entre celdas unidad**



▲ FIGURA 13.42 **Compartición de átomos entre celdas unidad**
(a) Están representadas ocho celdas unidad y se centra la atención en la celda unidad señalada en azul. Para mayor claridad, sólamente están dibujados los centros de dos átomos. El átomo en el centro de la celda de color azul, pertenece por completo a esa celda. El átomo en un vértice, se puede ver que está compartido por ocho celdas unidad. **(b)** Las esferas compartidas de una celda unidad centrada en el cuerpo. **(c)** Las esferas compartidas de una celda unidad centrada en las caras. **(d)** Las esferas compartidas de una celda unidad cúbica simple. Las esferas que se muestran aquí son átomos idénticos; el color sólo se utiliza para resaltar.

[esto es, $1 + (8 \times \frac{1}{8})$]. Para la celda unidad hcp de la Figura 13.41, se llega también a *dos* átomos por celda unidad si se utiliza el procedimiento de cálculo correcto. Los átomos de los vértices se contabilizan como $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomos y el átomo central pertenece completamente a la celda unidad. En la celda unidad fcc, los átomos de los vértices se contabilizan como $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo, y los de los centros de las caras como $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ átomos. La celda unidad fcc contiene *cuatro* átomos (*véase* la Figura 13.42c). La celda unidad cúbica simple contiene sólo un átomo por celda unidad (*véase* la Figura 13.42d).

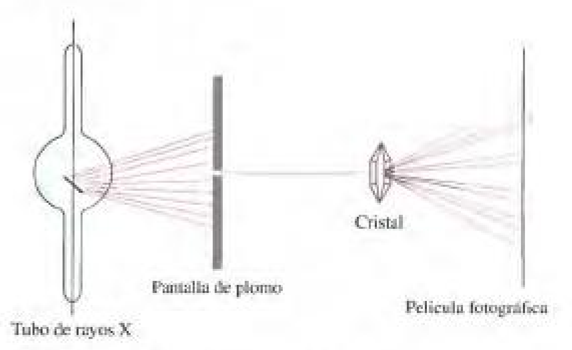
Difracción de rayos X

Se pueden observar objetos macroscópicos utilizando luz visible y nuestros propios ojos. Para "ver" cómo están ordenados los átomos, iones o moléculas en un cristal, se necesita luz de longitud de onda mucho más corta. Cuando un haz de rayos X incide sobre los átomos, los rayos X interaccionan con los electrones de los átomos y el haz original se dispersa en todas las direcciones. El patrón de esta radiación dispersada está relacionado con la distribución de la carga electrónica en los átomos y/o moléculas. Sin embargo, nuestros ojos y cerebros no pueden percibir los rayos X. Tenemos que lograr que los rayos X dispersados produzcan un patrón visible, como en una película fotográfica. Después se deducirá la estructura microscópica de la sustancia a partir del patrón visible. El éxito que se logra al hacer deducciones depende de la cantidad de radiación dispersada que se recoge, esto es, de la cantidad de "información" recogida. La eficacia del método de difracción de rayos X ha aumentado enormemente por la utilización de ordenadores de alta velocidad para procesar enormes cantidades de datos de rayos X.

▶ El método de difracción de rayos X fue establecido por Max von Laue (Premio Nobel, 1914), pero fue desarrollado después por los Bragg. William Lawrence Bragg tenía sólo 25 años cuando él y su padre, William Henry Bragg, ganaron el premio Nobel en 1915.

La Figura 13.43 sugiere un método de dispersión de rayos X por un cristal. Los datos de rayos X pueden explicarse mediante un análisis geométrico propuesto por W.H. Bragg y W.L. Bragg en 1912 e ilustrado en la Figura 13.44. Esta figura muestra dos rayos de un haz monocromático (de una sola longitud de onda), de rayos X, etiquetados como *a* y *b*. La onda *a* es difractada o dispersada por un plano de átomos o iones en un cristal y la onda *b* por el siguiente plano inferior. La onda *b* atraviesa una distancia mayor que la onda *a*. La distancia adicional es $2d$ sen θ. La intensidad de la radiación dispersada será máxima si las ondas *a* y *b* se refuerzan entre sí; es decir, si sus crestas y valles coinciden. Para satisfacer este requisito, la distancia adicional recorrida por la onda *b* debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

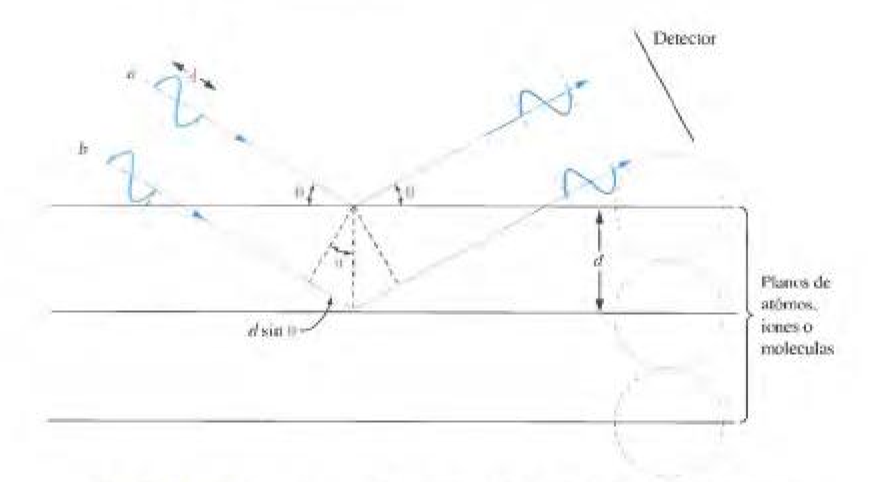
$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (13.5)$$



▲ FIGURA 13.43 **Difracción de rayos-X por un cristal**

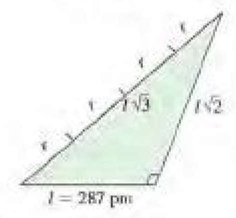
A partir de la medida del ángulo θ que produce la intensidad máxima para los rayos X dispersados, junto con la longitud de onda (λ) de los rayos X, se puede calcular el espaciado (d) entre los planos atómicos. Con orientaciones diferentes del cristal se pueden determinar los espaciados atómicos y las densidades electrónicas para diferentes direcciones a través del cristal, en una palabra, la estructura del cristal.

Una vez que se conoce la estructura del cristal, pueden determinarse mediante cálculo otras propiedades. En el Ejemplo 13.8 se calcula un radio metálico, y en el Ejemplo 13.9 se estima la densidad de un sólido cristalino. Para ambos cálculos se necesita diseñar, o visualizar de alguna forma, una celda unidad del cristal. En particular, es necesario ver los átomos que están en contacto directo.



▲ FIGURA 13.44 **Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos-X**
Los dos triángulos señalados por líneas discontinuas son idénticos. La hipotenusa de ambos triángulos es igual a la distancia interatómica, d. Así, el lado opuesto al ángulo θ tiene una longitud igual a d *sen* θ. La diferencia de recorrido entre la onda b y la onda a es la distancia de $2d$ *sen* θ.

$l = 287$ pm



▲ FIGURA 13.45
Determinación del radio atómico del hierro. Ilustración del Ejemplo 13.8
El triángulo rectángulo debe cumplir el teorema de Pitágoras $a^2 + b^2 = c^2$. Es decir, siendo l la arista del cubo,

$(l)^2 + (l\sqrt{2})^2 = (l\sqrt{3})^2$, o
$(l)^2 + 2(l)^2 = 3(l)^2$

EJEMPLO 13.8

Utilización de los datos de rayos X para determinar un radio atómico. A temperatura ambiente, el hierro cristaliza en una estructura bcc. Mediante difracción de rayos X, la arista de la celda cúbica correspondiente a la Figura 13.45 resulta ser 287 pm. ¿Cuál es el radio de un átomo de hierro?

Solución

Con una celda unidad bcc están asociados nueve átomos. Hay un átomo situado en cada uno de los ocho vértices del cubo y otro en el centro. Los tres átomos situados a lo largo de una diagonal del cubo están en contacto. La longitud de la diagonal del cubo, la distancia desde el vértice superior derecho más alejado al vértice inferior izquierdo más cercano, es cuatro veces el radio atómico. Pero en la Figura 13.45 se muestra también que la diagonal de un cubo es igual a $\sqrt{3} \times l$. La longitud de una arista, l, es la que se da como dato.

$$4r = l\sqrt{3} \qquad r = \frac{\sqrt{3} \times 287 \text{ pm}}{4} = \frac{1{,}732 \times 287 \text{ pm}}{4} = 124 \text{ pm}$$

Ejemplo práctico A: El potasio cristaliza en la estructura bcc. ¿Cuál es la longitud de la celda unidad en esta estructura? Utilice el radio metálico del potasio dado en la Figura 10.8.

Ejemplo práctico B: El aluminio cristaliza en una estructura fcc. Dado que el radio atómico del Al es 143,1 pm, ¿cuál es el volumen de una celda unidad?

EJEMPLO 13.9

Relación entre la densidad y los datos de la estructura cristalina. Utilice los datos del Ejemplo 13.8, junto con la masa molar del Fe y la constante de Avogadro, para calcular la densidad del hierro.

Solución

En el Ejemplo 13.8 se vio que la longitud de una celda unidad es $l = 287 \text{ pm} = 287 \times 10^{-12}$ m $= 2{,}87 \times 10^{-8}$ cm. El volumen de la celda unidad es $V = l^3 = (2{,}87 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3 = 2{,}36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

A partir de la Tabla 13.6 se deduce que hay *dos* átomos de Fe por celda unidad bcc. Se necesita la masa de esos dos átomos, y la clave para conseguir esto es un factor de conversión basado en que 1 mol de Fe = $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de Fe = 55,85 g de Fe.

$$\text{Masa} = 2 \text{ átomos Fe} \times \frac{55{,}85 \text{ g Fe}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos Fe}} = 1{,}855 \times 10^{-22} \text{ g Fe}$$

La densidad es la razón de masa y volumen.

$$\text{densidad de Fe} = m/V = \frac{1{,}855 \times 10^{-22} \text{ g Fe}}{2{,}36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 7{,}86 \text{ g Fe/cm}^3$$

Ejemplo práctico A: Utilice el resultado del Ejemplo práctico 13.8A, junto con la masa molar del K y la constante de Avogadro, para calcular la densidad del potasio.

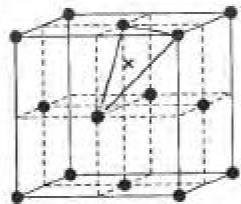
Ejemplo práctico B: Utilice el resultado del Ejemplo práctico 13.8B, junto con la masa molar del Al y su densidad, 2,6984 g/cm^3, para estimar la constante de Avogadro, N_A.

(*Sugerencia:* a partir del volumen de una celda unidad y de la densidad del Al se puede determinar la masa de la celda unidad. Conociendo el número de átomos de Al en la celda unidad fcc, se puede determinar la masa por átomo de Al.)

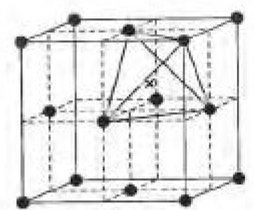
RECUERDE ▶
que el tipo de celda unidad en los metales se puede deducir utilizando la densidad experimental y la longitud de la arista de la celda, determinada también experimentalmente.

Estructuras cristalinas iónicas

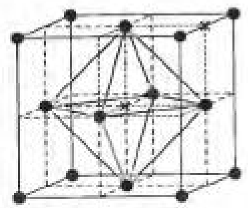
Si se intenta aplicar el modelo de empaquetamiento de esferas a un cristal iónico, nos encontramos con dos complicaciones: (1) algunos de los iones están cargados positivamente y otros están cargados negativamente, y (2) los cationes y los aniones tienen tamaños di-



(a) Hueco trigonal



(b) Hueco tetraédrico



(c) Hueco octaédrico

▲ **FIGURA 13.46**
Huecos en una celda unidad centrada en las caras
(a) El hueco triangular se forma por dos esferas centradas en las caras y una esfera en un vértice. **(b)** El hueco tetraédrico se forma por tres esferas centradas en las caras y una esfera en un vértice. **(c)** El hueco octaédrico se forma por las seis esferas centradas en las caras en el cubo.

ferentes. Sin embargo, lo que se puede esperar es que los iones de carga opuesta se encontrarán muy próximos y, en general, se piensa que están en contacto. Los iones con cargas de igual signo, debido a las repulsiones mutuas, no están en contacto directo. Puede pensarse en esta forma para algunos cristales iónicos: una ordenación bastante compacta de iones de un cierto tipo con agujeros o huecos ocupados por iones de carga opuesta. Los tamaños relativos de los cationes y aniones son importantes para establecer un tipo de empaquetamiento particular.

Una ordenación que adoptan con frecuencia los sólidos iónicos binarios es el empaquetamiento cúbico compacto. Muy a menudo, uno de los iones, normalmente el anión, adopta la estructura de empaquetamiento compacto cúbico y el catión se ajusta en uno de los huecos entre las esferas empaquetadas. Los tres tipos de huecos de la estructura de empaquetamiento compacto cúbico, trigonal, tetraédrico y octaédrico, se muestran en la Figura 13.46. El tamaño de los huecos está relacionado con el radio, R, de los aniones de la estructura. La Figura 13.47 muestra la sección de un hueco octaédrico. El radio del catión, r, que puede ajustarse exactamente en el hueco puede obtenerse con el teorema de Pitágoras, que es,

$$(2R)^2 + (2R)^2 = (2R + 2r)^2$$
$$2\sqrt{2}R = 2R + 2r$$
$$(2\sqrt{2} - 2)R = 2r$$
$$(\sqrt{2} - 1)R = r$$
$$r = 0{,}414R$$

Para los huecos tetraédricos y triangulares pueden utilizarse cálculos semejantes, para los que $r = 0{,}225\,R$ y $r = 0{,}155\,R$, respectivamente. Estos cálculos muestran que en la estructura de empaquetamiento cúbico compacto, el hueco octaédrico es mayor que el hueco tetraédrico.

Otra ordenación adoptada en los sólidos iónicos binarios es la ordenación cúbica simple. La ordenación cúbica simple no es una estructura de empaquetamiento compacto y tiene huecos mayores que la ordenación de empaquetamiento compacto cúbico. La estructura cúbica simple tiene un hueco cúbico en el centro de la celda unidad. El tamaño del hueco cúbico es $r = 0{,}732\,R$; de las celdas unidad cúbicas consideradas aquí, este es el hueco mayor.

¿Qué hueco ocupa el catión en una ordenación compacta de aniones? El catión ocupa un hueco que maximice las atracciones entre el catión y anión, y minimice las repulsiones entre los aniones. Esto puede hacerse acomodando los cationes en huecos que son ligeramente más pequeños que el tamaño real del ion. Esto empuja algo a los aniones de la ordenación de empaquetamiento compacto reduciendo las repulsiones; mientras el anión y catión estén en contacto, las atracciones se maximizan. Por tanto, si un catión va a ocupar un hueco tetraédrico, el ion sería mayor que el hueco tetrédrico, pero menor que el hueco octaédrico; es decir,

$$0{,}225\,R_{anión} < r_{catión} < 0{,}414\,R_{anión}$$

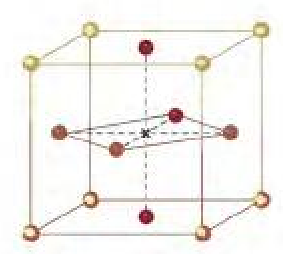
o en términos de la *razón del radio* del catión (r) al anión (R)

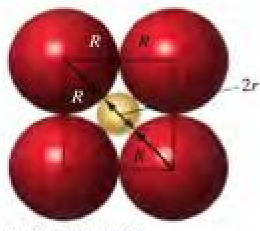
$$0{,}225 < (r_{catión}/R_{anión}) < 0{,}414$$

De forma similar, si un catión va a ocupar un hueco octaédrico, los radios estarán gobernados por la inigualdad de razón de radios

$$0{,}414 < (r_{catión}/R_{anión}) < 0{,}732$$

donde el límite superior de la inigualdad corresponde al hueco en una red cúbica simple. Cuando el catión es demasiado grande, es decir, mayor de 0,732 R, se espera que la estructura adoptada por los aniones sea cúbica simple, de forma que el catión se acomode en el hueco cúbico de la red.





▲ FIGURA 13.47
Corte de un hueco octaédrico

En resumen, si

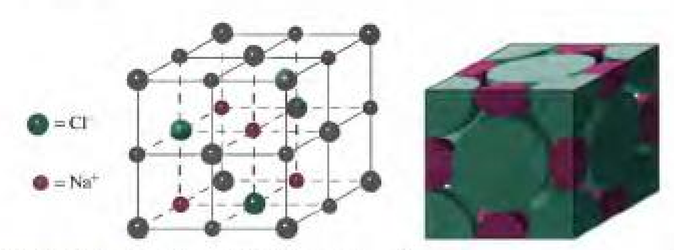
$0{,}225 < (r_{catión}/R_{anión}) < 0{,}414$	hueco tetraédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión
$0{,}414 < (r_{catión}/R_{anión}) < 0{,}732$	hueco octaédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión
$0{,}732 < (r_{catión}/R_{anión})$	hueco cúbico de ordenación cúbica simple de aniones ocupado por el catión

Los criterios indicados aquí proporcionan un camino útil para racionalizar las estructuras de los sólidos iónicos binarios. Sin embargo, como sucede con todos los modelos simplificados, debemos ser precavidos con las limitaciones del modelo. Al desarrollar los criterios dados, hemos supuesto que no hay más interacciones que las atracciones culómbicas entre los iones. Los criterios fallarán si este no es el caso. Sin embargo, encontraremos muy útiles estos criterios.

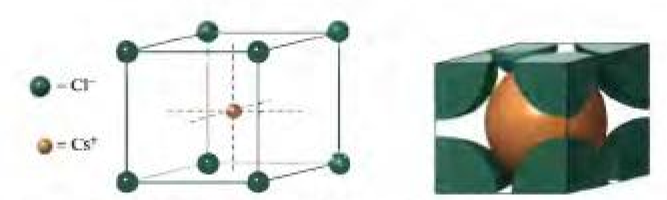
Al definir una celda unidad de un cristal iónico debe elegirse una celda unidad que

- por translación en tres dimensiones genere el cristal completo
- sea consistente con la fórmula del compuesto
- indique los números de coordinación de los iones

Las celdas unidad del NaCl y CsCl cristalinos se representan en las Figuras 13.48 y 13.49. Se pueden investigar estas estructuras por su consistencia con las fórmulas del compuesto y el tipo de hueco que ocupa el catión.



▲ FIGURA 13.48 **La celda unidad del cloruro de sodio**
Para mayor claridad, sólamente se muestran los centros de los iones. Los iones con carga opuesta están realmente en contacto. Podemos pensar en esta estructura como una red fcc de iones Cl^-, con iones Na^+ llenando los huecos octaédricos.



▲ FIGURA 13.49 **La celda unidad del cloruro de cesio**
El ion Cs^+ está en el centro del cubo con los iones Cl^- en los vértices. En realidad todos los iones Cl^- están en contacto con el ion Cs^+. Una celda unidad alternativa tiene Cl^- en el centro y Cs^+ en los vértices.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué no se selecciona uno de los cubos pequeños de la Figura 13.48 como celda unidad del NaCl?

Hay ocho cubos menores en la celda unidad, cada uno de los cuales tiene un ion Na^+ en los cuatro vértices y un ion Cl^- en los otros cuatro. Este cubo es consistente con la fórmula NaCl, pero no reproduce la red completa por desplazamientos sencillos. Al mover cualquiera de estos cubos hacia el cubo contiguo en cualquier dirección, un ion Na^+ toma la posición donde se debería encontrar un ion Cl^-.

La razón de los radios para el NaCl es

$$\frac{r_{Na^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{99 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0{,}55$$

RECUERDE ▶ que una ordenación cúbica de empaquetamiento compacto de esferas produce una celda unidad cúbica centrada en las caras.

Se espera que los iones Na^+ ocupen los huecos octaédricos de la ordenación cúbica de empaquetamiento compacto de los iones Cl^-. La celda unidad del cloruro de sodio se muestra en la Figura 13.48. Para establecer la fórmula del compuesto hay que distribuir 27 iones, en la Figura 13.48, entre la celda unidad y sus celdas unidad vecinas de la siguiente forma: cada ion Cl^- en un vértice está compartido por *ocho* celdas unidad y cada Cl^- en el centro de una cara es compartido por *dos* celdas unidad. Esto conduce a un número total de iones Cl^- en la celda unidad de $(8 \times \frac{1}{8}) + (6 \times \frac{1}{2}) = 1 + 3 = 4$. Hay 12 iones Na^+ en las aristas de la celda unidad, y cada arista es compartida por *cuatro* celdas unidad. El ion Na^+ en el centro de la celda pertenece por completo a esa celda. Así, el número total de iones Na^+ en una celda unidad es $(12 \times \frac{1}{4}) + (1 \times 1) = 3 + 1 = 4$. La celda unidad tiene el equivalente 4 iones Na^+ y 4 Cl^-. La razón de Na^+ a Cl^- es $4 : 4 = 1 : 1$, correspondiente a la fórmula NaCl.

Para establecer el número de coordinación en un cristal iónico, cuente el número de iones vecinos más cercanos de carga opuesta a cualquier ion en el cristal. En el NaCl cada ion Na^+ está rodeado por *seis* iones Cl^-. Los números de coordinación de Na^+ y Cl^- son *seis*. En contraposición, los números de coordinación de Cs^+ y Cl^- en la Figura 13.49 son *ocho*.

La diferencia entre las estructuras de CsCl y NaCl pueden justificarse en función de la razón de radios para el compuesto.

$$\frac{r_{Cs^+}}{R_{Cl^-}} = \frac{169 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0{,}934$$

A partir de la razón de radios en las desigualdades dadas anteriomente, se deduce que el ion Cs^+ ocupará un hueco cúbico en una red cúbica simple de iones Cl^-. Esta celda unidad está de acuerdo con la razón uno a uno de iones Cs^+ a Cl^-, puesto que hay un Cs^+ en el centro de la celda unidad y $8 \times (\frac{1}{8})$ iones Cl^- en los vértices.

EJEMPLO 13.10

Relación entre los radios iónicos y las dimensiones de la celda unidad de un cristal iónico. Los radios iónicos del Na^+ y Cl^- en el NaCl son 99 y 181 pm, respectivamente. ¿Cuál es la longitud de la celda unidad del NaCl?

Solución

De nuevo la clave para resolver este problema se encuentra en las relaciones geométricas de la celda unidad. A lo largo de la arista de la celda unidad (*véase* la Figura 13.48) se encuentran en

contacto dos iones Cl^- con un ion Na^+. La longitud de la arista es igual al radio de un Cl^- más el diámetro del Na^+, más el radio de otro Cl^-. Es decir,

$$\begin{aligned} \text{Longitud} &= (r_{Cl^-}) + (r_{Na^+}) + (r_{Na^+}) + (r_{Cl^-}) \\ &= 2(r_{Cl^-}) + 2(r_{Na^+}) \\ &= (2 \times 99) + (2 \times 181) = 560 \text{ pm} \end{aligned}$$

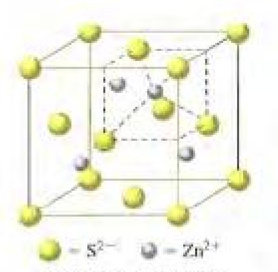
Ejemplo práctico A: El radio iónico del Cs^+ es 167 pm. Utilice la Figura 13.49 y la información de los Ejemplos 13.8 y 13.10 para determinar la longitud de la celda unidad del CsCl.

Ejemplo práctico B: Utilice la longitud de la celda unidad del NaCl obtenida en el Ejemplo 13.10, junto con la masa molar del NaCl y la constante de Avogadro, para estimar la densidad del NaCl.

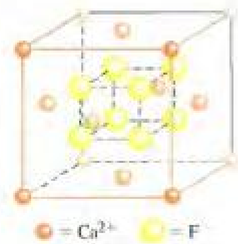
(*Sugerencia:* ¿cuál es la masa y el volumen de la celda unidad?)

Los compuestos iónicos del tipo $M^{2+}X^{2-}$ (por ejemplo, MgO, BaS, CaO) pueden formar cristales del tipo del NaCl. Sin embargo, si el catión es suficientemente pequeño, como en el caso del zinc, puede ocupar los huecos tetraédricos. La razón de radios para el ZnS es 0,35, de forma que satisface solamente la estequiometría de la mitad de los huecos tetraédricos (hay 8), que corresponden a los cuatro S^{2-} que forman la ordenación cúbica centrada en las caras (*véase* la Figura 13.50). Para las sustancias con las fórmulas MX_2 o M_2X, las estructuras del cristal son más complejas. Como los cationes y aniones se encuentran en número diferente, los cristales tienen *dos* números de coordinación, uno del catión y otro del anión.

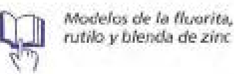
En el CaF_2 (estructura de fluorita) hay dos veces más iones fluoruro que iones calcio. El número de coordinación del Ca^{2+} es *ocho* y el del F^- *cuatro*. La forma más fácil de ver esto es mirando el ion Ca^{2+} del centro de una cara. Los vecinos más próximos dentro de la celda unidad son cuatro iones F^-. Además, los cuatro iones F^- en la siguiente celda uni-

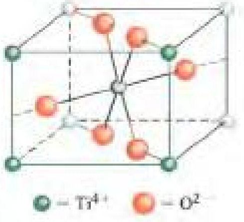


(a) Celda unidad de ZnS, la estructura de la blenda de zinc



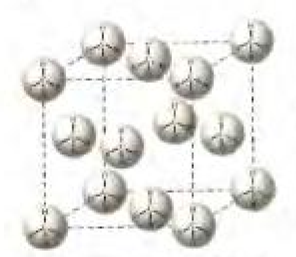
(b) Celda unidad de CaF_2, la estructura de la fluorita





(c) Celda unidad de TiO_2, la estructura del rutilo

▶ FIGURA 13.50
Algunas celdas unidad más complejas



▲ **Esquema de la celda unidad del metano**
La celda unidad del metano es una ordenación cúbica centrada en las caras de moléculas de CH_4. En el diagrama, las esferas que contienen las moléculas de metano son para resaltar la ordenación fcc de las moléculas.

dad, la que comparte el ion Ca^{2+} centrado en la cara, son también vecinos más próximos. Esto da un número de coordinación de ocho para el Ca^{2+}. Cada uno de los iones F^- tiene como vecinos más próximos un ion Ca^{2+} en el vértice y tres iones Ca^{2+} centrados en las caras, dando un número de coordinación de cuatro. En el TiO_2 (estructura de rutilo), el Ti^{4+} tiene un número de coordinación de *seis* y el O^{2-}, *tres*. En esta estructura, dos de los iones O^{2-} están en el interior de la celda, dos en la cara superior, y dos en la cara inferior de la celda. Los iones Ti^{4+} están en los vértices y el centro de la celda.

Resumen de tipos de sólidos cristalinos

En esta sección se ha insistido en las estructuras cristalinas formadas por átomos metálicos y por iones. Pero las partículas estructurales de los sólidos cristalinos pueden ser átomos, iones o moléculas. Para describir la estructura de un cristal que tiene moléculas como unidades estructurales, piense en el metano sólido, CH_4. La estructura del cristal es fcc, que significa que la celda unidad tiene una molécula CH_4 en cada vértice y en el centro de cada cara. Cada molécula CH_4 ocupa un volumen equivalente a una esfera con un radio de 228 pm. Las sustancias con estructuras fcc son relativamente poco frecuentes. La mayor parte de las moléculas complejas adoptan celdas unidad menos simétricas, pero una discusión más profunda de este tema supera el objetivo de este texto.

La fuerzas intermoleculares que actúan entre las unidades estructurales de un cristal pueden ser enlaces metálicos, atracciones entre iones, fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o enlaces covalentes. La Tabla 13.7 incluye los tipos básicos de sólidos cristalinos, las fuerzas intermoleculares que existen en cada uno, algunas de sus propiedades características y ejemplos de cada tipo.

TABLA 13.7 Características de los sólidos cristalinos

Tipo	Partículas estructurales	Fuerzas intermoleculares	Propiedades	Ejemplos
Metálico	Cationes y electrones deslocalizados	Enlaces metálicos	La dureza varía de blando a muy duro; el punto de fusión varía de bajo a muy alto; lustrosos; dúctiles; maleables; muy buenos conductores del calor y la electricidad	Na, Mg, Al, Fe, Sn, Cu, Ag, W
Iónico	Cationes y aniones	Atracciones electrostáticas	Duro; puntos de fusión de moderados a muy altos; no conductores en estado sólido, pero buenos conductores de la electricidad en estado líquido; muchos son solubles en disolventes polares como el agua.	NaCl, MgO, $NaNO_3$
Red covalente	Átomos	Enlaces covalentes	La mayor parte son muy duros y subliman o funden a temperaturas muy altas; la mayoría no son conductores de la electricidad	C (diamante), C (grafito), SiC, AlN, SiO_2
Molecular *No polar*	Átomos o moléculas no polares	Fuerzas de dispersión	Blandos; puntos de fusión extremadamente bajos o moderados (dependiendo de la masa molar); subliman en algunos casos; soluble en algunos disolventes no polares	He, Ar, H_2, CO_2, CCl_4, CH_4, I_2
Polar	Moléculas polares	Fuerzas de dispersión y atracciones dipolo-dipolo	Puntos de fusión de bajos a moderados; solubles en algunos disolventes polares y no polares	$(CH_3)_2O$, $CHCl_3$, HCl
Con enlace de hidrógeno	Moléculas con H unido a N, O o F	Enlaces de hidrógeno	Puntos de fusión de bajos a moderados; solubles en algunos disolventes por enlace de hidrógeno y algunos disolventes polares	H_2O, NH_3

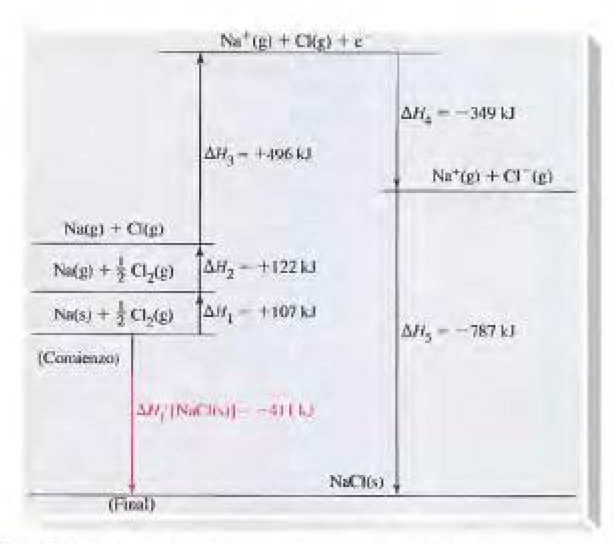
13.9 Cambios de energía en la formación de cristales iónicos

El concepto de energía de red, que se introdujo cualitativamente en la Sección 13.7 es más útil cuando se establece en términos cuantitativos. Sin embargo, es difícil calcular una energía de red directamente. El problema es que los iones con carga opuesta se atraen entre sí y los de la misma carga se repelen y estas interacciones deben considerarse al mismo tiempo. La energía de red, más frecuentemente se determina de forma *indirecta* mediante una aplicación de la ley de Hess, conocida como el ciclo de Born-Fajans-Haber, denominada así por sus autores Max Born, Kasimir Fajans y Fritz Haber. La clave del método es diseñar una secuencia de etapas en las que se conozcan todas las variaciones de entalpía menos una, la etapa en la que se forma la red del cristal a partir de iones gaseosos.

La Figura 13.51 ilustra este método para el NaCl en cinco etapas:

1. Sublimación de un mol de Na sólido.
2. Disociación de 0,5 mol de $Cl_2(g)$ en 1 mol de Cl(g).
3. Ionización de un mol de Na(g) a $Na^+(g)$.
4. Conversión de un mol de Cl (g) a Cl^- (g).
5. Reacción entre $Na^+(g)$ y Cl^- (g) para formar un mol de NaCl(s).

En estas cinco etapas el cambio neto es el mismo que en la reacción en la que se forma NaCl(s) a partir de sus elementos en sus estados estándar; es decir, $\Delta H_{neta} = \Delta H_f^\circ[\text{NaCl(s)}]$. En el Apéndice D se puede ver que $\Delta H_f^\circ[\text{NaCl(s)}] = -411$ kJ/mol, de esta manera, en el siguiente esquema, la energía de red del NaCl es la única magnitud desconocida.



▲ **FIGURA 13.51 Diagrama entálpico para la formación de un cristal iónico**
Aquí se muestra una secuencia en cinco etapas para la formación de un mol de NaCl(s) a partir de sus elementos en sus estados estándar. La suma de las cinco variaciones de entalpía da $\Delta H_f^\circ[\text{NaCl(s)}]$. La reacción equivalente en una etapa para la formación de NaCl(s) directamente a partir de Na(s) y $Cl_2(g)$ se muestra en color. (La flechas verticales que representan los valores de ΔH no están a escala.)

1. $Na(s) \longrightarrow \cancel{Na(g)}$ $\quad \Delta H_1 = \Delta H_{sublimación} = +107\ kJ$
2. $\frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow \cancel{Cl(g)}$ $\quad \Delta H_2 = \frac{1}{2}$ energía de enlace Cl — Cl $= +122\ kJ$
3. $\cancel{Na(g)} \longrightarrow \cancel{Na^+(g)} + \cancel{e^-}$ $\quad \Delta H_3 =$ 1ª energía de ionización $= +496\ kJ$
4. $\cancel{Cl(g)} + \cancel{e^-} \longrightarrow \cancel{Cl^-(g)}$ $\quad \Delta H_4 =$ afinidad electrónica del Cl $= -349\ kJ$
5. $\cancel{Na^+(g)} + \cancel{Cl^-(g)} \longrightarrow NaCl(s)$ $\quad \Delta H_5 =$ energía de red del Na Cl = ?

Neta: $\quad Na(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow NaCl(s)$

$$\Delta H_{neta} = -411\ kJ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$-411\ kJ = 107\ kJ + 122\ kJ + 496\ kJ - 349\ kJ + \Delta H_5$$

$$\Delta H_5 = \text{energía de red} = (-411 - 107 - 122 - 496 + 349)\ kJ = -787\ kJ$$

Una forma de utilizar el concepto de energía de red es para hacer predicciones sobre la posibilidad de sintetizar compuestos iónicos. En el Ejemplo 13.11 se predice la viabilidad de obtener el compuesto MgCl(s) evaluando su entalpía de formación.

EJEMPLO 13.11

Relación entre la entalpía de formación, energía de red y otras magnitudes energéticas. Con los siguientes datos, calcule ΔH_f° por mol de MgCl(s): entalpía de sublimación de 1 mol de Mg(s): +146 kJ; entalpía de disociación de $\frac{1}{2}$ mol de $Cl_2(g)$: +122 kJ; primera energía de ionización de 1 mol de Mg(g): +738 kJ; afinidad electrónica de 1 mol de Cl(g): −349 kJ; energía de red de 1 mol de MgCl(s): −676 kJ.

Solución

En este caso la energía de red (ΔH_5) es conocida y la desconocida es ΔH_{neta}, que es la entalpía de formación del MgCl(s).

$Mg(s) \longrightarrow \cancel{Mg(g)}$ $\quad \Delta H_1 = +146\ kJ$

$\frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow \cancel{Cl(g)}$ $\quad \Delta H_2 = +122\ kJ$

$\cancel{Mg(g)} \longrightarrow \cancel{Mg^+(g)} + \cancel{e^-}$ $\quad \Delta H_3 = +738\ kJ$

$\cancel{Cl(g)} + \cancel{e^-} \longrightarrow \cancel{Cl^-(g)}$ $\quad \Delta H_4 = -349\ kJ$

$\cancel{Mg^+(g)} + \cancel{Cl^-(g)} \longrightarrow MgCl(s)$ $\quad \Delta H_5 = -676\ kJ$

reacción neta: $\quad Mg(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow MgCl(s)$

$$\Delta H_{neta} = \Delta H_f^\circ[MgCl(s)] = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$= 146\ kJ + 122\ kJ + 738\ kJ - 349\ kJ - 676\ kJ = -19\ kJ$$

Ejemplo práctico A: La entalpía de sublimación del cesio es 78,2 kJ/mol, y $\Delta H_f^\circ[CsCl(s)] = -442.8$ kJ/mol. Utilice estos valores, junto con otros datos en el texto para calcular la energía de red del CsCl(s).

Ejemplo práctico B: Dados los siguientes datos, junto con los datos incluidos en el Ejemplo 13.11, calcule ΔH_f° por mol de $CaCl_2(s)$: entalpía de sublimación de Ca(s), +178,2 kJ/mol; primera energía de ionización de Ca(g), +590 kJ/mol; segunda energía de ionización de Ca(g), +1145 kJ/mol; energía de red del $CaCl_2(s)$, −2223 kJ/mol.

El Ejemplo 13.11 sugiere que se puede obtener MgCl(s) como un compuesto estable, tiene una entalpía de formación ligeramente negativa. ¿Por qué hemos estado escribiendo $MgCl_2$ en lugar de MgCl? Se puede pensar que debido a que el MgCl tiene una razón Mg /Cl de 1:1 y el $MgCl_2$ tiene una razón de 1:2, se debería formar el MgCl si el Mg(s) reacciona con una cantidad limitada de $Cl_2(g)$. Pero este no es el caso. No importa la cantidad de $Cl_2(g)$ disponible, el único compuesto que se forma es $MgCl_2$. Para comprender esto, repita el cálculo del Ejemplo 13.11 para la formación de $MgCl_2(s)$ y obtendrá una entalpía de formación que es mucho más negativa que la del MgCl(s) (*véase* el Ejercicio 89). Aunque la energía necesaria para obtener Mg^{2+} es mayor que para obtener Mg^{+}, la energía de red es mucho mayor para $MgCl_2(s)$ que para MgCl(s). Esto es debido a que los iones de Mg^{2+}, *doblemente* cargados ejercen una fuerza mucho mayor sobre los iones Cl^- que los iones Mg^+, con una *sóla* carga. La reacción entre los átomos de Mg y Cl no se detiene en MgCl, sino que continúa hasta el compuesto más estable $MgCl_2$.

¿Es estable el compuesto $NaCl_2$? Aquí la respuesta es no. El compuesto $NaCl_2$ no tiene una energía de red adicional respecto a la de NaCl suficiente para compensar la segunda energía de disociación del sodio, que es muy alta (*véase* el Ejercicio 115).

Resumen

La tensión superficial y la viscosidad son dos propiedades de los líquidos relacionadas con las fuerzas intermoleculares. Fenómenos habituales como la forma de una gota, la formación de meniscos y la capilaridad dependen de la tensión superficial. La presión de vapor, la presión ejercida por el vapor en equilibrio con un líquido, es una medida de la volatilidad del líquido que también está relacionada con la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Las propiedades de un sólido que dependen de las fuerzas intermoleculares son la presión (de vapor) de sublimación y el punto de fusión.

Un diagrama de fases es una representación gráfica de las condiciones en las que sólidos, líquidos y gases (vapores) existen como una sola fase o como fases en equilibrio entre sí. Los puntos especialmente significativos en un diagrama de fases son el punto triple, punto de fusión, punto de ebullición y punto crítico. El punto crítico es la condición de presión y temperatura en la que un líquido y su vapor se hacen indistinguibles.

Las fuerzas intermoleculares de atracción más comunes son las que existen entre dipolos inducidos e instantáneos, fuerzas de dispersión. En las sustancias polares también hay fuerzas dipolo-dipolo. En algunas sustancias que contienen H y algunos elementos muy electronegativos, el enlace de hidrógeno es la fuerza intermolecular más importante. En las redes de sólidos covalentes, los enlaces químicos se extienden por toda la estructura del cristal como también sucede en los cristales iónicos. Para estas sustancias los enlaces químicos son a la vez fuerzas intermoleculares.

Algunas estructuras cristalinas pueden describirse en función del grado de empaquetamiento de esferas. En los cristales iónicos hay que tener en cuenta que no todos los iones son iguales en tamaño o carga. Un concepto importante para todos los tipos de cristales es la celda unidad. Sus dimensiones se pueden utilizar para calcular densidades y radios atómicos. Las energías de red de los cristales iónicos pueden relacionarse con algunas propiedades atómicas y termodinámicas.

Ejemplo de recapitulación

Utilice los datos de la hidracina de la siguiente tabla para calcular el valor de la presión de vapor de la hidracina cuando se encuentra en un recipiente cerrado en un baño de hielo.

Propiedad	Valor
Punto de congelación	2,0 °C
Punto de ebullición	113,5°C
Temperatura crítica	380 °C
Presión crítica	145,4 atm
Entalpía de fusión	12,66 kJ/mol
Capacidad calorífica del líquido	98,84 J mol^{-1} $°C^{-1}$
Densidad del líquido a 25,0 °C	1,0036 g/mL
Presión de vapor a 25,0 °C	14,4 Torr

Primero vamos a hacer un esquema del cálculo para ver los datos que se necesitan. La temperatura del baño de agua-hielo será 0 °C. Como el punto de congelación es 2,0 °C, la hidracina se encontrará fundamentalmente como sólido, $N_2H_4(s)$. Se necesita calcular la presión de sublimación a 0 °C. La ecuación de Clausius-Clapeyron expresa la presión de vapor (o presión de sublimación) en función de la temperatura, pero para utilizarla se necesita conocer la presión de vapor (o de sublimación) a una temperatura y también la entalpía de vaporización (o de sublimación).

No se conocen ni la entalpía de vaporización ni la de sublimación, pero sí la de fusión. Si podemos encontrar el valor de ΔH_{vap}, tenemos $\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$. Podemos obtener ΔH_{vap} a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron si tenemos dos valores de presión de vapor y sus correspondientes temperaturas. Se conocen las presiones de vapor a 25 °C y a 113,5 °C (el punto de ebullición nor-

Atención a... Cristales líquidos



◀ La linterna proporciona suficiente energía radiante para aumentar ligeramente la temperatura del material cristal líquido. Los cristales líquidos, al cambiar su temperatura, experimentan un cambio de color. Este efecto puede utilizarse para fabricar termómetros de cristal líquido.

El acrónimo LCD necesita poca introducción. La mayoría de la gente conoce las pantallas de cristales líquidos y que éstas se encuentran en muchos lugares, como calculadoras, relojes de pulsera, relojes de pared, termómetros, y muchos más. Aunque, después de estudiar este capítulo, "cristal líquido" suena a contradicción. Los líquidos son un estado de la materia y los cristales es algo asociado a otro estado de la materia, los sólidos. Los cristales líquidos, descubiertos como curiosidad de laboratorio, hace aproximadamente 100 años, son formas de la materia intermedias entre el estado sólido y el líquido. Los cristales líquidos tienen las propiedades de fluidez de los líquidos y las propiedades ópticas de los sólidos.

Se observan cristales líquidos con más frecuencia en compuestos orgánicos que tienen moléculas cilíndricas (forma de barra) con masas de 200 a 500 u y longitudes de cuatro a ocho veces sus diámetros. Esto representa potencialmente el 0,5 por ciento, aproximadamente, de todos los compuestos orgánicos.

En la forma *nemática* (que significa forma de hilos) del estado cristalino líquido, las moléculas cilíndricas están ordenadas de forma paralela. Son libres de moverse en todas las direcciones pero pueden rotar sólamente sobre sus ejes más largos. (Imagine las formas en que se puede mover un lápiz determinado en una caja de lápices que no están muy apretados). En la forma *esméctica* (que significa grasienta), las moléculas cilíndricas se ordenan en capas con los ejes más largos de las moléculas perpendiculares a los planos de las capas. Los movimientos moleculares posibles en esta forma son la translación dentro de una capa pero no entre capas, y la rotación sobre el eje más largo. La forma *colestérica* está relacionada con la forma esméctica, pero la orientación en cada capa es diferente de la capa de arriba y la de abajo. Estas tres formas de cristales líquidos están representadas en la Figura 13.52.

En una estructura colestérica cada orientación particular se repite en una serie de varias capas. La distancia entre los planos con moléculas en la misma orientación es una característica distintiva de un cristal líquido colestérico. Algunas propiedades de la luz reflejada por un cristal líquido dependen de esta distancia característica. Por ejemplo, como esta distancia es muy sensible a la temperatura, la luz reflejada cambia el color al cambiar la tem-

mal, donde la presión de vapor es 760 Torr). La temperatura para la que tenemos la presión de sublimación es 2,0 °C, el punto de congelación (punto triple). A esta temperatura, la presión de sublimación del sólido es igual a la presión de vapor del líquido. Para obtener la presión de vapor de $N_2H_4(l)$ a 2,0 °C, podemos utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron. Así, podemos seguir las cuatro etapas siguientes.

1. *Obtenga* ΔH_{vap}. En la siguiente expresión, $T_2 = 113{,}5\ °C = 386{,}7\ K$, y $P_2 = 760$ Torr; $T_1 = 25{,}0\ °C = 298{,}2\ K$, y $P_1 = 14{,}4$ Torr.

$$\ln\frac{760\ \text{Torr}}{14{,}4\ \text{Torr}} = \frac{\Delta H_{vap}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{298{,}2\ \text{K}} - \frac{1}{386{,}7\ \text{K}}\right) = 3{,}967$$

$$\Delta H_{vap} = \frac{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 3{,}967}{(0{,}003353 - 0{,}002586)\ \text{K}^{-1}} = 4{,}30 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}\ (43{,}0\ \text{kJ/mol})$$

2. *Calcule la presión de vapor de $N_2H_4(l)$ a 2,0 °C.* Llamemos $P_2 = ?$ a $T_2 = 2{,}0\ °C = 275{,}2\ K$. Utilice $P_1 = 14{,}4$ Torr a $T_1 = 298{,}2\ K$.

$$\ln\frac{P_2}{14{,}4} = \frac{4{,}30 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{298{,}2\ \text{K}} - \frac{1}{275{,}2\ \text{K}}\right)$$

$$= 5{,}17 \times 10^3 \times (-2{,}80 \times 10^{-4}) = -1{,}45$$

$$P_2/14{,}4 = e^{-1{,}45} = 0{,}235 \qquad P_2 = 3{,}4\ \text{Torr}$$

3. *Calcule la entalpía de sublimación de $N_2H_4(s)$.* A partir de la expresión $\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$, se obtiene

$$\Delta H_{sub} = 43{,}0\ \text{kJ/mol} + 12{,}66\ \text{kJ/mol} = 55{,}7\ \text{kJ/mol} = 5{,}57 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}$$

4. *Calcule la presión de sublimación de $N_2H_4(s)$ a 0 °C.* Utilice la ecuación de Clausius-Clapeyron con la entalpía de sublimación y la presión de sublimación conocidas a 2,0 °C y una presión desconocida P_2 a $T_2 = 0\ °C = 273{,}2\ K$.

$$\ln\frac{P_2}{3{,}4} = \frac{5{,}57 \times 10^4\ \text{J mol}^{-1}}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{275{,}2\ \text{K}} - \frac{1}{273{,}2\ \text{K}}\right)$$

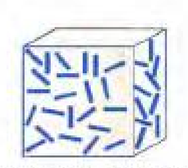
$$= 6{,}70 \times 10^3 \times (-2{,}66 \times 10^{-5}) = -0{,}178$$

$$P_2/3{,}4 = e^{-0{,}178} = 0{,}837 \qquad P_2 = 2{,}8\ \text{Torr}$$

peratura. Este fenómeno es la base de los dispositivos de cristal líquido sensibles a la temperatura que pueden detectar cambios de temperatura tan pequeños como 0,01 °C.

La orientación de las moléculas en una película fina de cristal líquido nemático se altera fácilmente por la presión y por un campo eléctrico. La modificación de la orientación afecta a las propiedades ópticas de la película, como hacer que la película se vuelva opaca. Suponga que los electrodos se ordenan según ciertas formas (por ejemplo en forma de números). Cuando un campo eléctrico actúa a través de estos electrodos sobre una película delgada de cristal líquido, las formas de los electrodos se hacen visibles. Este principio se utiliza en los dispositivos de pantallas de cristal líquido.

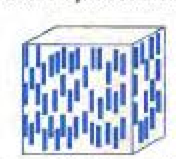
Los cristales líquidos aparecen ampliamente en la materia viva. La membranas de las células y algunos tejidos tienen estructuras que pueden describirse como cristales líquidos. La obstrucción de las arterias es debida al depósito de compuestos de cristales líquidos de colesterol. Las propiedades de los cristales líquidos también han sido identificadas en varios polímeros sintéticos, como la fibra Kevlar de la compañía Du Pont.



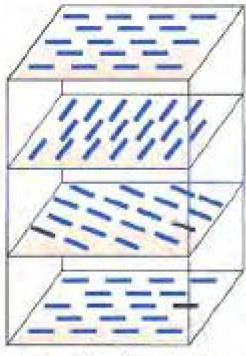
(a) Orientación de moléculas en el líquido



Cristal líquido esméctico



Cristal líquido nemático



Cristal líquido colestérico

(b) Orientación de las moléculas en los cristales líquidos

◄ FIGURA 13.52
El estado de cristal líquido

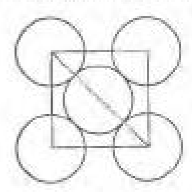
Términos clave

celda unidad (13.8)
condensación (13.2)
congelación (13.3)
cúbico centrado en el cuerpo (13.8)
cúbico centrado en las caras (13.8)
cúbico compacto (13.8)
curva de presión de vapor (13.2)
deposición (13.3)
diagrama de fases (13.4)
ebullición (13.2)
energía de red (13.7)
enlace de hidrógeno (13.6)
fuerza de adhesión (13.1)
fuerza de cohesión (13.1)
fuerzas de dispersión (de London) (13.5)
fuerzas de Van der Waals (13.5)
fusión (13.3)
hexagonal compacto (13.8)
polimorfismo (13.4)
polarizabilidad (13.5)
presión de vapor (13.2)
punto crítico (13.2)
punto de ebullición normal (13.2)
punto de fusión (13.3)
punto de congelación (13.3)
punto triple (13.4)
sublimación (13.3)
tensión superficial (13.1)
vaporización (evaporación) (13.2)
viscosidad (13.1)

Cuestiones de repaso

1. Con sus propias palabras, defina o explique los siguientes términos o símbolos: **(a)** ΔH_{vap}; **(b)** T_c; **(c)** dipolo instantáneo; **(d)** número de coordinación; **(e)** celda unidad.
2. Describa brevemente cada uno de los siguientes fenómenos o métodos: **(a)** capilaridad **(b)** polimorfismo; **(c)** sublimación; **(d)** subenfriamiento; **(e)** determinación del punto de congelación de un líquido a partir de la curva de enfriamiento.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** fuerzas de adhesión y de cohesión; **(b)** vaporización y condensación; **(c)** punto triple y punto crítico; **(d)** celda unidad cúbica centrada en el cuerpo y en las caras; **(e)** hueco octaédrico y tetraédrico.
4. En este capítulo se han considerado tres tipos de fuerzas intermoleculares, dipolo instantáneo-dipolo inducido, dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. Describa la naturaleza básica de cada una de estas fuerzas.
5. Sobre la base de los diagramas de fases, cada sustancia, ¿debe tener **(a)** un punto de fusión normal; **(b)** un punto de ebullición normal, **(c)** un punto crítico? Explíquelo.

6. ¿Cuál de las siguientes magnitudes (expresadas en kilojulios por mol) se podría esperar que fuera mayor para una sustancia: **(a)** capacidad calorífica del líquido; **(b)** entalpía de fusión; **(c)** entalpía de vaporización; **(d)** entalpía de sublimación? Explíquelo.
7. ¿Cuál de los siguientes factores afecta a la presión de vapor de un líquido? Explíquelo.
   (a) las fuerzas intermoleculares en el líquido;
   (b) el volumen del líquido en el equilibrio líquido-vapor;
   (c) el volumen de vapor en el equilibrio líquido-vapor;
   (d) el tamaño del recipiente donde se encuentra la mezcla en equilibrio líquido-vapor;
   (e) la temperatura del líquido.
8. La entalpía de vaporización del cloroformo, $CHCl_3$, en su punto de ebullición normal, es 247 J/g.
   (a) ¿Cuántos gramos de $CHCl_3$ pueden evaporarse con 6,62 kJ de calor?
   (b) ¿Cuál es ΔH_{vap} del $CHCl_3$, expresada en kilojulios por mol?
   (c) ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se desprende cuando se condensan 19,6 g de $CHCl_3(g)$?
9. A partir de la Figura 13.9, estime **(a)** la presión de vapor de C_6H_5N a 100 °C; **(b)** el punto de ebullición normal de C_7H_8.
10. Utilice los datos de la Figura 13.13 para estimar **(a)** el punto de ebullición normal de la anilina; **(b)** la presión de vapor del dietiléter a 25 °C.
11. Se establece el equilibrio entre $Br_2(l)$ y $Br_2(g)$ a 25,0 °C. Una muestra de 250,0 mL de vapor pesa 0,486 g. ¿Cuál es la presión de vapor del bromo a 25,0 °C, en milímetros de mercurio?
12. El ciclohexanol tiene una presión de vapor de 10,0 mmHg a 56,0 °C y 100,0 mmHg a 103,7 °C. Calcule su entalpía de vaporización, ΔH_{vap}.
13. La presión de vapor del alcohol metílico es 40,0 mmHg a 5,0 °C. Estime su punto de ebullición normal. $\Delta H_{vap} = 38{,}0$ kJ/mol.
14. ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se necesita para fundir un cubo de hielo que mide 5,08 cm de lado. La densidad del hielo es 0,92 g/cm³ y la entalpía de fusión es 6,01 kJ/mol.
15. En su punto de ebullición normal, ΔH_{fus} del Cu es 13,05 kJ/mol.
    (a) ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se desprende cuando solidifica una muestra de 3,78 kg de Cu fundido?
    (b) ¿Cuánto calor, expresado en kilojulios, se debe absorber para fundir una barra de cobre de 75 cm × 15 cm × 12 cm? (Suponga $d = 8{,}92$ g/cm³ para el Cu.)
16. Un trozo de hielo seco, $CO_2(s)$, de 80,0 g, se coloca en un recipiente de 0,500 L y el recipiente se cierra. Si este recipiente se mantiene a 25 °C, ¿qué estado o estados de la materia deben estar presentes?
    (*Sugerencia*: utilice la Tabla 13.3 y la Figura 13.19.)
17. En cada uno de los siguientes pares, ¿qué especie espera que tenga el punto de ebullición más alto? **(a)** C_7H_{16} o $C_{10}H_{22}$; **(b)** C_3H_8 o $(CH_3)_2O$; **(c)** CH_3CH_2SH o CH_3CH_2OH.
18. En la siguiente lista, basada en el punto de ebullición creciente, hay una sustancia que no está en orden. Identifíquela y colóquela en el lugar apropiado: N_2, O_3, F_2, Ar, Cl_2. Explique su razonamiento.
19. Clasifique las siguientes sustancias por orden creciente de puntos de fusión: KI, Ne, K_2SO_4, C_3H_8, CH_3CH_2OH, MgO, $CH_2OHCHOHCH_2OH$.
20. La hidracina, $H_2N—NH_2$, tiene un punto de ebullición normal de 113,5 °C. ¿Cree que el enlace de hidrógeno es una fuerza intermolecular importante en la hidracina? Justifíquelo.
21. Coloque cada una de las siguientes sustancias en la categoría apropiada de la Tabla 13.7 y exponga su razonamiento en cada caso. **(a)** Si; **(b)** $SiCl_4$; **(c)** $CaCl_2$; **(d)** Ag; **(e)** SO_2.
22. Sólo una de las siguientes proposiciones sobre la celda unidad de un cristal iónico es cierta. ¿Cuál es la proposición correcta y qué está equivocado en las demás? La celda unidad **(a)** es la misma que la unidad fórmula; **(b)** es cualquier porción de cristal iónico con forma cúbica; **(c)** comparte algunos de sus iones con otras celdas unidad; **(d)** siempre contiene el mismo número de cationes y aniones.
23. De la misma manera que se hizo en el texto para el NaCl, demuestre que la fórmula del CsCl es consistente con la celda unidad en la Figura 13.49.
24. La celda unidad fcc es un cubo con átomos en cada uno de los vértices y en el centro de cada cara, como se muestra a continuación. El cobre tiene la estructura cristalina fcc. Suponga un radio atómico de 128 pm para un átomo de Cu.



    (a) ¿Cuál es la longitud de la celda unidad del Cu?
    (b) ¿Cuál es el volumen de la celda unidad?
    (c) ¿Cuántos átomos pertenecen a una celda unidad?
    (d) ¿Cuál es el porcentaje ocupado del volumen de la celda unidad?
    (e) ¿Cuál es la masa de una celda unidad de Cu?
    (f) Calcule la densidad del cobre.

Ejercicios

Tensión superficial; viscosidad

25. Los aceites de silicona se utilizan como repelentes de agua para el tratamiento de tiendas de campaña, botas de marcha y otros artículos semejantes. Explique cómo funcionan.
26. La tensión superficial, viscosidad y presión de vapor están relacionadas de alguna manera con las fuerzas intermoleculares. ¿Por qué la tensión superficial y la viscosidad disminuyen con la temperatura mientras que la presión de vapor aumenta?
27. ¿Hay alguna base científica para la expresión coloquial, "más lento que las melazas en enero"? Explíquelo.
28. Un anuncio publicitario de televisión afirma que un producto hace al agua más "húmeda". ¿Existe alguna base para esta afirmación? Explíquelo.

Vaporización

29. Al evaporarse un líquido en un recipiente abierto, se observó que su temperatura permanecía prácticamente constante. Al evaporarse el mismo líquido en un recipiente aislado térmicamente (una botella donde se ha hecho el vacío o vaso Dewar), se observó que su temperatura disminuía. ¿Cómo justifica esta diferencia?

30. Explique por qué sólo se produce la evaporación en la superficie de un líquido hasta que se alcanza la temperatura de ebullición. Es decir, ¿por qué el vapor no se forma en todo el líquido a cualquier temperatura?

31. La entalpía de vaporización del benceno, $C_6H_6(l)$, es 33,9 kJ/mol a 298 K. ¿Cuántos litros de $C_6H_6(g)$, medidos a 298 K y 95,1 mmHg, se forman cuando el $C_6H_6(l)$ absorbe 1,54 kJ a la temperatura constante de 298 K?

32. Cuando una muestra de acetonitrilo líquido, CH_3CN, absorbe 1,00 kJ de calor en su punto de ebullición normal (81,6 °C y 1 atm), se forma un volumen de 1,17 L de vapor. ¿Cuál es la ΔH_{vap} expresada en kilojulios por mol de CH_3CN?

33. Utilice los datos del ejemplo de recapitulación para determinar el calor necesario para convertir 25,00 mL de hidracina líquida a 25,0 °C a hidracina vapor en el punto de ebullición normal.

34. ¿Cuánto calor es necesario para aumentar la temperatura de 215 g de $CH_3OH(l)$ desde 20,0 hasta 30,0 °C y después evaporarlo a 30,0 °C? Utilice los datos de la Tabla 13.1 y la capacidad calorífica molar del $CH_3OH(l)$ de 81,1 J mol^{-1} K^{-1}.

35. ¿Cuántos litros de $CH_4(g)$, medidos a 23,4 °C y 768 mmHg, deben quemarse para proporcionar el calor necesario para vaporizar 3,78 L de agua a 100 °C? $\Delta H_{combustión} = -8,90 \times 10^2$ kJ/mol CH_4. For $H_2O(l)$ a 100 °C, d = 0,958 g/cm^3 y ΔH_{vap} = 40,7 kJ/mol.

36. Un trozo de hierro de 50,0 g a 152 °C se deja caer dentro de 20,0 g de $H_2O(l)$ contenida en un recipiente aislado térmicamente a 89 °C. ¿Cuánta agua espera que se evapore? Los calores específicos del hierro y agua son 0,45 y 4,21 J g^{-1} °C^{-1}, respectivamente, y ΔH_{vap} = 40,7 kJ/mol H_2O. (*Sugerencia*: ¿cuál es la temperatura final?)

Presión de vapor y punto de ebullición

37. El baño María se utiliza cuando se requiere un cuidadoso control de la temperatura para cocinar. El agua hierve en un recipiente exterior para producir vapor, y el vapor condensa en las paredes exteriores de un recipiente interno que es donde se está cocinando. (Un dispositivo de laboratorio parecido se denomina baño de vapor.)
(a) ¿Cómo es transferida la energía calorífica al alimento para que sea cocinado?
(b) ¿Cuál es la máxima temperatura que puede alcanzarse en el recipiente interno?

38. Una conocida demostración en los laboratorios de química se realiza hirviendo una pequeña cantidad de agua en un recipiente metálico (como una lata de refresco usada), sacando la lata con pinzas y sumergiéndola rápidamente boca abajo en agua fría. La lata se arruga dando un chasquido. Explique el comportamiento de la lata. (Observación: si hace esta demostración, no caliente la lata directamente a una llama.)

39. Las ollas a presión proporcionan una temperatura de cocción alta para acelerar el proceso mediante el calentamiento de una pequeña cantidad de agua a presión constante. Si la presión se fija a 2 atm, ¿cuál es el punto de ebullición del agua? Utilice información de la Tabla 13.2.

40. Utilice los datos de la Tabla 13.2 para estimar **(a)** el punto de ebullición del agua en Santa Fe, Nuevo Méjico, si la presión barométrica es 640 mmHg; **(b)** la presión barométrica en el lago Arrowhead, California, si el punto de ebullición observado del agua es 94 °C.

41. Un volumen de 25,0 L de He(g) a 30,0 °C pasa a través de 6,220 g de anilina líquida ($C_6H_5NH_2$) a 30,0 °C. El líquido que queda después del experimento pesa 6,108 g. Suponga que el He(g) se satura de vapor de anilina y que el volumen total del gas y la temperatura permanecen constantes. ¿Cuál es la presión de vapor de la anilina a 30,0 °C?

42. Una muestra de 7,53 L de $N_2(g)$ a 742 mmHg y 45,0 °C se hace burbujear a través de $CCl_4(l)$ a 45,0 °C. Suponiendo que el gas se satura con $CCl_4(g)$, ¿cuál es el volumen de la mezcla gaseosa resultante si la presión total se mantiene a 742 mmHg y la temperatura permanece a 45 °C? La presión de vapor del CCl_4 a 45 °C es 261 mmHg.

43. Se dan a continuación algunos datos de presión de vapor para el Freón-12, CCl_2F_2, un refrigerante común en el pasado: −12,2 °C, 2.0 atm; 16,1 °C, 5,0 atm; 42,4 °C, 10,0 atm; 74,0 °C, 20,0 atm. También, pe = −29,8 °C, T_c = 111,5 °C, P_c = 39,6 atm. Utilice estos datos para representar la curva de presión de vapor del freón-12. ¿Qué presión aproximada espera que sea necesaria en el compresor de un sistema de refrigeración para convertir vapor de Freón-12 a líquido a 25 °C?

44. Una muestra de 10,0 g de agua líquida se cierra en un matraz de 1515 mL y se deja que alcance el equilibrio con su vapor a 27 °C. ¿Cuál es la masa de $H_2O(g)$ cuando se establece el equilibrio? Utilice los datos de presión de vapor de la Tabla 13.2.

La ecuación de Clausius-Clapeyron

45. El punto de ebullición normal de la acetona, un importante disolvente en el laboratorio y en la industria, es 56,2 °C y su ΔH_{vap} es 25,5 kJ/mol. ¿A qué temperatura la presión de vapor de la acetona es 375 mmHg?

46. La presión de vapor del triclorometano, cloroformo, es 40,0 Torr a −7,1 °C. La entalpia de vaporización es 29,2 kJmol^{-1}. Calcule el punto de ebullición normal.

47. El benzaldehído, C_6H_5CHO, tiene un punto de ebullición normal de 179,0 °C y el punto crítico está a 422 °C y 45,9 atm. Estime la presión de vapor a 100,0 °C.

48. Utilizando como referencia la Figura 13.13, ¿cuál es el líquido más volátil, el benceno o el tolueno? ¿A qué temperatura aproximada, el líquido menos volátil tiene la misma presión de vapor que el más volátil a 65 °C?

Punto crítico

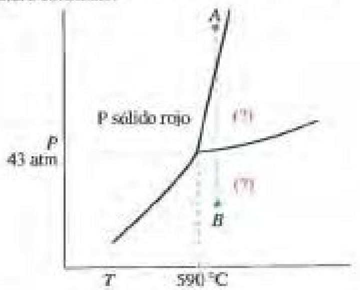
49. ¿Qué sustancias incluidas en la Tabla 13.3 pueden existir como líquidos a temperatura ambiente (alrededor de 20 °C)? Explíquelo.

50. ¿Puede mantenerse SO_2 como líquido a la presión de 100 atm a 0 °C? ¿Puede obtenerse metano líquido en las mismas condiciones?

Estados de la materia y diagramas de fases

51. Describa qué les sucede a las siguientes muestras en un dispositivo como el descrito en la Figura 13.22. Precise todo lo que pueda las temperaturas y presiones a las que se producen los cambios.
(a) Se calienta una muestra de H_2O desde −20 hasta 200 °C a la presión constante de 600 Torr.
(b) Se aumenta la presión sobre una muestra de I_2 desde 90 mmHg hasta 100 atm a una temperatura constante de 114 °C.
(c) Una muestra de dióxido de carbono a 35 °C se enfría a −100 °C a presión constante de 50 atm.
(*Sugerencia:* utilice también la Tabla 13.3.)

52. A continuación se muestra una parte del diagrama de fases del fósforo.
(a) Indique las fases presentes en las regiones señaladas con (?).
(b) Una muestra de fósforo rojo sólido no puede fundirse por calentamiento en un recipiente abierto a la atmósfera. Explique por qué.
(c) Señale los cambios de fase que tienen lugar cuando la presión sobre una muestra se reduce desde el punto A al B, a temperatura constante.



53. Una muestra de 0,240 g de $H_2O(l)$ se cierra al vacío en un matraz de 3,20 L. ¿Cuál es la presión de vapor en el matraz si la temperatura es **(a)** 30,0 °C; **(b)** 50,0 °C; **(c)** 70,0 °C?

54. Una muestra de 2,50 g de $H_2O(l)$ se cierra en un matraz de 5,00 L a 120,0 °C.
(a) Demuestre que la muestra existe completamente en forma de vapor.
(b) Estime la temperatura a la que debe enfriarse el matraz para que el agua líquida condense.

55. Utilice los diagramas de fase apropiados y los datos de la Tabla 13.3 para determinar si es probable que alguna de las siguientes sustancias exista en la fase indicada en la Tierra, cerca de la superficie, o en cualquier lugar de la Tierra: **(a)** $CO_2(s)$; **(b)** $CH_4(l)$; **(c)** $SO_2(g)$; **(d)** $I_2(l)$; **(e)** $O_2(l)$. Justifíquelo

56. Señale los cambios de fase que tienen lugar cuando una muestra de $H_2O(g)$, originalmente a 1,00 mmHg y −0,10 °C se comprime a temperatura constante hasta la presión de 100 atm.

57. A un contenedor aislado con 100,0 g de $H_2O(l)$ a 20,0 °C, se añaden 175 g de vapor a 100,0 °C y 1,65 kg de hielo a 0,0 °C.
(a) ¿Qué masa de hielo permanece sin fundir, después de establecerse el equilibrio?
(b) ¿Cuál es la masa *adicional* de vapor que habría que introducir exactamente en el contenedor para fundir todo el hielo?

58. Un cubo de hielo de 54 cm³ a −25,0 °C se introduce en un recipiente aislado térmicamente con 400,0 mL de $H_2O(l)$ a 32,0 °C. ¿Cuál será la temperatura final y qué estado o estados de la materia estarán presentes? Calores específicos: $H_2O(s)$, 2,01 J g^{-1} °C^{-1}; $H_2O(l)$, 4,18 J g^{-1} °C^{-1}. Densidades: $H_2O(s)$, 0,917 g/cm³; $H_2O(l)$, 0,998 g/cm³. Además ΔH_{fus} del hielo = 6,01 kJ/mol.

59. Se quiere enfriar un bote de refresco rápidamente en el compartimento del congelador de un refrigerador. Cuando se saca el bote, el refresco está todavía líquido pero cuando se abre, el refresco congela inmediatamente. Explique por qué sucede esto.

60. ¿Por qué el punto triple del agua (hielo-líquido-vapor) es un punto fijo más adecuado para establecer una escala termométrica que el punto de fusión del hielo o el punto de ebullición del agua?

Fuerzas intermoleculares

61. Para cada una de las siguientes sustancias, describa la importancia de las fuerzas de dispersión (de London), interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno: **(a)** HCl; **(b)** Br_2; **(c)** ICl; **(d)** HF; **(e)** CH_4.

62. Cuando se sustituye uno de los átomos de H del benceno, C_6H_6, por otro átomo o grupo de átomos, cambia el punto de ebullición. Justifique el orden de los siguientes puntos de ebullición: C_6H_6, 80 °C; C_6H_5Cl, 132 °C; C_6H_5Br, 156 °C; C_6H_5OH, 182 °C.

63. Ordene los líquidos representados por los siguientes modelos moleculares, en orden creciente de viscosidad a 25 °C.

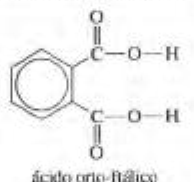


64. Ordene los líquidos representados por los siguientes modelos moleculares, en orden creciente de su punto de ebullición normal.



65. Una de las siguientes sustancias es un líquido a temperatura ambiente, mientras que las otras son gaseosas. CH_3OH; C_3H_8; N_2; N_2O. ¿Cuál piensa que es el líquido? Justifíquelo.

66. ¿En cuál de los siguientes compuestos cree que el enlace de hidrógeno intramolecular es un factor importante?: **(a)** $CH_3CH_2CH_2CH_3$; **(b)** $HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$; **(c)** CH_3COOH; **(d)** el ácido *orto*-ftálico? Explíquelo.



Sólidos de redes covalentes

67. Sobre la base de los datos presentados en el texto, ¿cuál espera que tenga mayor densidad: el diamante o el grafito? Justifíquelo.

68. El diamante se utiliza con frecuencia como medio para cortar el cristal. ¿Qué propiedad del diamante hace que esto sea posible? ¿Podría hacer esto también el grafito?

69. El carburo de silicio, SiC, cristaliza de forma semejante al diamante, mientras que el nitruro de boro, BN, cristaliza de forma semejante al grafito.

(a) Haga un esquema de la estructura del SiC como el de la Figura 13.32.

(b) Proponga un esquema de enlace para el BN.

70. Los fullerenos, ¿son sólidos de red covalente? ¿Qué hace que sean diferentes del diamante y del grafito? Se ha demostrado que el carbono puede formar cadenas en las que cada átomo de carbono está enlazado al siguiente átomo de carbono por un enlace triple. Esta forma alotrópica del carbono, ¿es un sólido de red covalente? Justifíquelo.

Enlace iónico y sus propiedades

71. Los puntos de fusión de NaF, NaCl, NaBr, y NaI son 988, 801, 755, y 651 °C, respectivamente. ¿Son estos datos consistentes con las ideas desarrolladas en la Sección 13.7? Justifíquelo.

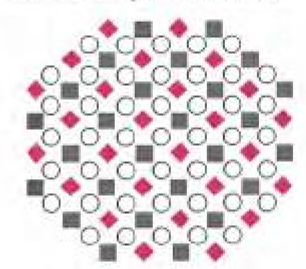
72. Utilice la ley de Coulomb (*véase* el Apéndice B), para verificar la conclusión en relación a las intensidades relativas de las fuerzas de atracción en los pares de iones Na^+Cl^- y $Mg^{2+}O^{2-}$ que se presentan en la Figura 13.36.

Estructuras cristalinas

73. Explique por qué hay *dos* ordenaciones para el empaquetamiento compacto de esferas en lugar de sólo una.

74. El argón, cobre, cloruro de sodio y dióxido de carbono, cristalizan todos en la estructura fcc. ¿Cómo puede ser esto si sus propiedades son tan diferentes?

75. Para la red bidimensional que se muestra aquí,

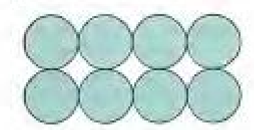


(a) Identifique la celda unidad.

(b) ¿Cuántos elementos hay de cada tipo en la celda unidad: ◆, ■, y ○?

(c) Indique algunas unidades más simples que la celda unidad, pero explique por qué no pueden tener la función de celda unidad.

76. Como vimos en la Sección 13.8, el apilamiento de esferas siempre deja espacios abiertos o huecos. Considere la situación correspondiente en dos dimensiones: los cuadrados pueden ordenarse cubriendo toda el área, pero los círculos no. Para la ordenación de los círculos descrita a continuación, ¿qué porcentaje del área permanece sin cubrir?



77. El tungsteno tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Utilizando un radio metálico de 139 pm para el átomo de W, calcule la densidad del tungsteno.

78. El magnesio cristaliza en una ordenación hcp que se muestra en la Figura 13.41. Las dimensiones de la celda unidad son, altura, 520 pm; longitud de una arista, 320 pm. Calcule la densidad del Mg(s) y compárela con el valor medido de 1,738 g/cm^3.

79. El polonio (Po) es el elemento mayor del Grupo 16 y el único elemento conocido que forma un sistema cristalino cúbico simple. La distancia entre los átomos de Po vecinos más próximos en esta estructura es 335 pm.
(a) ¿Cuál es el diámetro del átomo de Po?
(b) ¿Cuál es la densidad del metal Po?
(c) ¿Con qué ángulo, en grados, respecto a las caras paralelas de las celdas unidad de Po se observaría difracción de primer orden utilizando rayos X de longitud de onda de $1{,}785 \times 10^{-10}$m?

80. El germanio tiene una celda unidad cúbica con una arista de 565 pm y su densidad es 5,36 g/cm^3. ¿Cuál es el sistema cristalino del germanio?

Estructuras de cristales iónicos

81. Muestre que las celdas unidad para el CaF_2 y el TiO_2 en la Figura 13.50 son consistentes con sus fórmulas.

82. Utilizando métodos semejantes a los de los Ejemplos 13.9 y 13.10, calcule la densidad del CsCl. Tome 169 pm como radio del Cs^+.

83. La estructura cristalina del óxido de magnesio, MgO, es del tipo del NaCl (*véase* la Figura 13.48). Utilice este dato junto con los radios iónicos de la Figura 10.8, para establecer lo siguiente:
(a) los números de coordinación del Mg^{2+} y O^{2-};
(b) el número de unidades fórmula en la celda unidad;
(c) la longitud y volumen de una celda unidad;
(d) la densidad del MgO.

84. El cloruro de potasio tiene la misma estructura cristalina que el NaCl. Cuidadosas medidas de la distancia internuclear entre iones K^+ y Cl^- dieron un valor de 314,54 pm. La densidad del KCl es 1,9893 g/cm^3. Utilice estos datos para evaluar la constante de Avogadro, N_A.

85. Utilice los datos de la Figura 10.8 para predecir el tipo de celda unidad cúbica adoptada por **(a)** CaO; **(b)** CuCl; **(c)** LiO_2 (el radio del ion O_2^- es 128 pm).

86. Utilice los datos de la Figura 10.8 para predecir el tipo de celda unidad cúbica adoptada por **(a)** BaO (el radio del Ba^{2+} es 135 pm); **(b)** CuI; **(c)** LiS_2 (el radio del ion S_2^- es 198 pm).

Energía de red

87. *Sin hacer cálculos*, indique cómo espera que sean las energías de red de LiCl(s), KCl(s), RbCl(s), y CsCl(s) en comparación con el valor de -787 kJ/mol determinado para el NaCl(s) en la Sección 13.9.
(*Sugerencia*: suponga que las entalpías de sublimación de los metales alcalinos tienen un valor semejante. ¿Qué propiedades atómicas del Capítulo 10 debería comparar?)

88. Determine la energía de red del KF(s) a partir de los siguientes datos: ΔH_f°[KF(s)] $= -567{,}3$ kJ/mol; entalpía de sublimación del K(s), 89,24 kJ/mol; entalpía de disociación del F_2(g), 159 kJ/mol F_2; I_1 para K(g), 418,9 kJ/mol; AE para F(g), -328 kJ/mol.

89. Recuerde el Ejemplo 13.11. Junto con los datos dados allí, utilice los datos que se encuentran a continuación para calcular ΔH_f° para 1 mol de $MgCl_2$(s). Explique por qué espera que el $MgCl_2$(s) sea un compuesto mucho más estable que el $MgCl_2$. Segunda energía de ionización del Mg, $I_2 = 1451$ kJ/mol; energía de red del $MgCl_2$(s) $= -2526$ kJ/ mol $MgCl_2$.

90. En los compuestos iónicos de algunos metales, el hidrógeno existe como ion hidruro, H^-. Determine la afinidad electrónica del hidrógeno [es decir, ΔH para el proceso $H(g) + e^- \longrightarrow H^-(g)$]. Para hacer esto, utilice (1) los datos de la Sección 13.9; (2) la energía de enlace del H_2(g) de la Tabla 11.3; (3) -812 kJ/mol de NaH para la energía de red de NaH(s); y (4) -57 kJ/mol de NaH para la entalpía de formación de NaH(s).

Ejercicios avanzados y de recapitulación

91. Cuando se quema una vela de cera, el combustible consiste en hidrocarburos *gaseosos* que aparecen al final de la mecha. Describa los cambios de fase y los procesos por los que la cera sólida se consume al final.

92. Es posible obtener una muestra de hielo a partir de agua líquida sin colocar el agua en un congelador o en otro sistema a una temperatura por debajo de 0 °C? Si es así, ¿cómo podría hacerse?

93. El punto de ebullición normal del isooctano, un componente de la gasolina con un alto índice de octano, es 99,2 °C y su $(H_{vap}$ es 35,76 kJ/mol. Como el isooctano y el agua tienen puntos de ebullición casi idénticos, ¿tendrán presiones de vapor casi iguales a temperatura ambiente? Si no es así, ¿cuál de los dos compuestos espera que sea el más volátil? Explíquelo.

94. Un fabricante de gases avisa a sus clientes que calculen cuánto gas queda en una botella pesándola y comparando esta masa con la masa original de la botella llena. En particular, se le dice al cliente que no intente estimar la masa de gas disponible a partir de la medida de la presión del gas. Explique el fundamento de este aviso. ¿Hay casos en los que una medida de la presión del gas *puede* utilizarse como una medida del gas remanente disponible? ¿Cuáles son estos casos?

95. Utilice los datos del Apéndice D para determinar la cantidad necesaria de calor para convertir 15,0 g de mercurio sólido a −50,0 °C a mercurio vapor a 25 °C. Calores específicos: Hg(s), 24,3 J mol^{-1} K^{-1}; Hg(l), 28,0 J mol^{-1} K^{-1}. Punto de fusión del Hg(s): −38,87 °C. Calor de fusión: 2,33 kJ mol^{-1}.

96. Para evaporar 1,000 g de agua a 20 °C se necesitan 2447 J de calor. A 100 °C, 10,00 kJ de calor, ¿convertirán 4,430 g de $H_2O(l)$ a $H_2O(g)$? ¿Está de acuerdo esta observación con lo que espera? Justifíquelo.

97. Haga una estimación del calor absorbido cuando se vaporiza 1,00 g del refrigerante Instant Car Kooler. Comente la eficacia de este spray para enfriar el interior de un coche. Suponga que el spray contiene un 10 % en masa de $C_2H_5OH(aq)$, la temperatura es 55 °C y la capacidad calorífica del aire es 29 J mol^{-1} K^{-1} y utilice los datos de ΔH_{vap} de la Tabla 13.1.

98. El *p*-diclorobenceno sólido, $C_6H_4Cl_2$, sublima fácilmente, por lo que se utiliza como repelente de polillas. A partir de los datos dados a continuación, estime la presión de sublimación del $C_6H_4Cl_2(s)$ a 25 °C. Para el $C_6H_4Cl_2$: pf = 53,1 °C; presión de vapor del $C_6H_4Cl_2(l)$ a 54,8 °C es 10,0 mmHg; ΔH_{fus} = 17,88 kJ/mol; ΔH_{vap} = 72,22 kJ/mol.

99. ¿Cuál es la diferencia entre la temperatura del punto de ebullición del agua a la presión atmosférica normal (1 atm) y a la presión de 1 bar?

100. Un manual de datos incluye la presión de sublimación del benceno *sólido* en función de la temperatura *Kelvin*, *T*, como log *P* (mmHg) = 9,846 − 2309/*T*. Otro manual de datos incluye la presión de vapor del benceno *líquido* en función de la temperatuta *Celsius*, *t*, como log *P* (mmHg) = 6,90565 − 1211,033/(220,790 + *t*). Utilice estas ecuaciones para estimar el punto de fusión normal del benceno y compare su resultado con el valor tabulado de 5,5 °C.

101. Por el método utilizado en la gráfica de la Figura 13.13, represente ln *P* frente a 1/*T* para el fósforo blanco líquido, y estime **(a)** su punto de ebullición normal y **(b)** su entalpía de vaporización, ΔH_{vap}, en kJ/mol. Datos de presión de vapor: 76,6 °C, 1 mmHg; 128,0 °C, 10; 166,7 °C, 40; 197,3 °C, 100; 251,0 °C, 400.

102. Suponga que un patinador tiene una masa de 80 kg y que sus patines hacen contacto con 2,5 cm^2 de hielo. **(a)** Calcule la presión, en atm, ejercida por los patines sobre el hielo. **(b)** Si el punto de fusión del hielo disminuye en 1,0 °C por cada 125 atm de presión, ¿cuál sería el punto de fusión del hielo bajo los patines?

103. Estime el punto de ebullición del agua en Leadville, Colorado, con una altitud de 3170 m. Para hacer esto, utilice la fórmula que relaciona la presión barométrica y la altitud: $P = P_0 \times 10^{-Mgh/2{,}303RT}$ (donde *P* = presión en atm; P_0 = 1 atm; *g* = aceleración de la gravedad; masa molar del aire, *M* = 0,02896 kg/mol; *R* = 8,3145 J K^{-1} mol^{-1}; y *T* es la temperatura Kelvin). Suponga que la temperatura del aire es 10,0 °C y que ΔH_{vap} = 41 kJ/mol de H_2O.

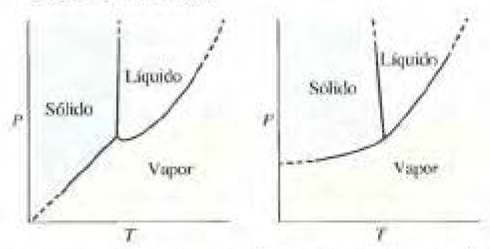
104. La observación de las líneas rectas de la Figura 13.13 sugiere que las gráficas del benceno y el agua se cortan en algún punto que cae fuera de la página. En este punto, los dos líquidos tienen la misma presión de vapor. Estime la temperatura y la presión de vapor de este punto mediante un cálculo basado en los datos obtenidos de las gráficas.

105. Una botella que contiene 151 lb de Cl_2 tiene un diámetro interior de 10 in. y una altura de 45 in. La presión del gas es 100 psi (1 atm = 14,7 psi) a 20 °C. El Cl_2 funde a −103 °C, hierve a −35 °C, y tiene su punto crítico a 144 °C y 76 atm. ¿En qué estado o estados de la materia existe el Cl_2 en la botella?

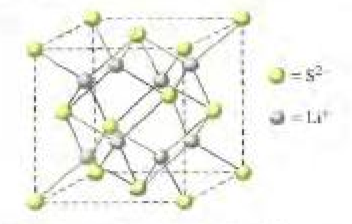
106. En el vapor de ácido acético, algunas moléculas existen como monómeros y otras como dímeros (*véase* la Figura 13.31). Si la densidad del vapor a 350 K y 1 atm es 3,23 g/L, ¿qué porcentaje de moléculas debe existir formando dímeros? ¿Espera que este porcentaje aumente o disminuya con la temperatura?

107. Se añade una muestra de 685 mL de Hg(l) a 20 °C a una gran cantidad de N_2 líquido que se mantiene en su punto de ebullición en un contenedor aislado térmicamente. ¿Qué masa de $N_2(l)$ se evapora cuando el Hg se lleva a la temperatura del N_2 líquido? Para el calor específico del Hg(l) desde 20 a −39 °C, utilice 0,138 J g^{-1} °C^{-1}, y para el del Hg(s) desde −39 a −196 °C, 0,126 J g^{-1} °C^{-1}. La densidad del Hg(l) es 13,6 g/mL, su punto de fusión es −39 °C, y su entalpía de fusión es 2,30 kJ/mol. El punto de ebullición del $N_2(l)$ es −196 °C, y su ΔH_{vap} es 5,58 kJ/mol.

108. Aquí se muestran dos diagramas de fase hipotéticos para una sustancia, pero ninguno de ellos es posible. Indique los errores en cada uno de ellos.



109. La estructura cristalina del sulfuro de litio (Li_2S), se decribe a continuación. La longitud de la celda unidad es 5,88 × 10^2 pm. Para esta estructura determine:



(a) los números de coordinación del Li^+ y S^{2-};
(b) el número de unidades fórmula en la celda unidad;
(c) la densidad del Li_2S.

110. Utilice las Figuras 13.44 y 13.48. Suponga que los dos planos de los iones representados en la Figura 13.44, corresponden a los planos de iones superior y central de la celda unidad del NaCl de la Figura 13.48. Si los rayos X utilizados tienen una longitud de onda de 154,1 pm, ¿para qué ángulo θ tendrá el haz difractado la intensidad máxima?
(*Sugerencia*: utilice *n* = 1 en la Ecuación 13.5.)

111. Utilice el análisis de la estructura bcc del Apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 13.8, y de la estructura fcc del

Ejercicio 24 para determinar el porcentaje de huecos en la ordenación de empaquetamiento de esferas encontrada en la estructura del cristal fcc.

112. Una forma de describir la estructura de los cristales iónicos es en términos de los cationes que llenan los huecos entre los aniones estrechamente empaquetados. Demuestre que para que los cationes llenen los huecos tetraédricos en una ordenación empaquetada de aniones, la razón de los radios del catión, r_c, al anión, r_a, debe encontrarse entre los siguientes límites: $0{,}225 < r_c/r_a < 0{,}414$.

113. Utilice la celda unidad del diamante en la Figura 13.32b y una longitud de enlace carbono-carbono de 154.45 pm junto con otros datos relevantes del texto, para calcular la densidad del diamante.

114. La entalpía de formación del NaI(s) es −288 kJ/mol. Utilice este valor, junto con otros datos del texto, para calcular la energía de red del NaI(s).
(*Sugerencia:* Utilice también los datos del Apéndice D.)

115. Demuestre que la formación del $NaCl_2$(s) es muy desfavorable, es decir, $\Delta H_f^\circ[NaCl_2(s)]$ es una magnitud grande y *positiva*. Para hacer esto, utilice los datos de la Sección 13.9 y suponga que la energía de red para el $NaCl_2$ debería ser aproximadamente la misma que la del $MgCl_2$, $-2{,}5 \times 10^3$ kJ/mol.

116. No se puede medir directamente la segunda afinidad electrónica del oxígeno.

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g) \qquad AE_2 = ?$$

Sin embargo, el ion O^{2-} puede existir en estado sólido, donde la gran energía necesaria para su formación se consigue por las grandes energías de red de los óxidos iónicos.
(a) Demuestre que la segunda afinidad electrónica, AE_2, puede calcularse a partir de la entalpía de formación y la energía de red del MgO(s), la entalpía de sublimación del Mg(s), las energías de ionización del Mg, la energía de enlace del O_2, y la AE_1 para el O(g).
(b) La energía de red del MgO es −3925 kJ/mol. Combine este valor con otros del texto para estimar la AE_2 del oxígeno.

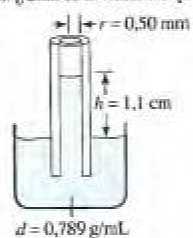
117. Un sólido cristalino contiene tres tipos de iones, Na^+, O^{2-} y Cl^-. Las celdas unidad de este sólido son cúbicas, con iones O^{2-} en los vértices, iones Na^+ en los centros de las caras e iones Cl^- en el centro de las celdas. ¿Cuál es la fórmula química de este compuesto? ¿Cuáles son los números de coordinación de los iones O^{2-} y Cl^-? Si la longitud de la arista de la celda unidad es a, ¿cuál es la distancia más corta desde el centro de un ion Na^+ al centro de un ion O^{2-}? De forma similar, ¿cuál es la distancia más corta desde el centro de un ion Cl^- al centro de un ion O^{2-}?

118. Un cierto mineral tiene una celda unidad cúbica con calcio en los vértices, oxígeno en los centros de las caras y titanio en el centro de la celda. ¿Cuál es la fórmula del mineral? Una forma alternativa de dibujar la celda unidad tiene calcio en el centro de cada celda unidad. ¿Cuáles son las posiciones del titanio y el oxígeno en esta representación de la celda unidad? ¿Cuántos oxígenos rodean a un determinado átomo de titanio en cada una de las representaciones?

119. Calcule la razón de radios (r_+/r_-) en el CaF_2. Sugiera una estructura alternativa a la que se muestra en la Figura 13.50 que se adapte mejor a la razón de radios calculada.

Problemas de seminario

120. En un experimento de ascenso capilar, la altura (h) que alcanza el líquido depende de la densidad (d) y la tensión superficial (γ) del líquido, y del radio del capilar (r). La ecuación que relaciona estas magnitudes y la aceleración de la gravedad (g) es $h = 2\gamma/dgr$. El siguiente esquema proporciona los datos obtenidos con etanol. ¿Cuál es la tensión superficial del etanol?



121. Se ha visto que la entalpía de vaporización de un líquido generalmente es función de la temperatura. Si queremos considerar la variación de la temperatura, no podemos utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron en la forma dada en el texto [es decir, la Ecuación 3.2]. En su lugar, debemos volver a la ecuación diferencial de la que procede la ecuación de Clausius-Clapeyron y volver a integrarla en una nueva expresión. El punto de partida es la siguiente ecuación, que describe la velocidad de cambio de la presión de vapor con la temperatura en términos de la entalpía de vaporización, la diferencia en volúmenes molares del vapor y el líquido, y la temperatura.

$$dP/dT = \Delta H_{vap}/T(V_g - V_l)$$

Como en la mayor parte de los casos, el volumen de 1 mol de vapor, V_g, excede ampliamente el volumen molar del líquido, V_l, podemos considerar este último término igual a cero. También, a menos que la presión de vapor sea inusualmente alta, podemos tratar al vapor como si fuera un gas ideal; es decir, para un mol de vapor, $PV = RT$. Haga las sustituciones apropiadas en la expresión anterior, y separe los términos P y dP de los términos T y dT. La sustitución adecuada de ΔH_{vap} significa expresarla en función de la temperatura. Finalmente, integre los dos lados de la ecuación entre los límites P_1 y P_2 por un lado, y T_1 y T_2 por otro.
(a) Obtenga una ecuación para la presión de vapor de C_2H_4(l) en función de la temperatura, si $\Delta H_{vap} = 15.971 + 14.55\,T - 0{,}160\,T^2$ (in J/mol).
(b) Utilice la ecuación obtenida en (a) junto con la presión de vapor del C_2H_4(l) a 120 K que es 10,16 Torr, para determinar el punto de ebullición normal del etileno.

122. Todos los sólidos poseen defectos o imperfecciones en la estructura o composición. Los defectos son importantes por la influencia en las propiedades como la energía mecánica. Dos tipos frecuentes de defectos son la falta de un ion en una red perfecta y el desplazamiento de un ion desde su posición normal a un hueco de la red. Los huecos discutidos en este capítulo se denominan *posiciones intersticiales*, ya que los huecos son, de hecho, intersticios en la ordenación de esferas. Los dos tipos de defectos descritos aquí se denominan *defectos puntuales* porque se producen en lugares específicos. En la década de 1930, dos físicos de estado sólido, W. Schottky y J. Fraenkel, estudiaron los dos tipos de defectos puntuales: un defecto de Schottky corresponde a la falta de un ion en la red, mientras que un defecto de Fraenkel corresponde a un ion desplazado en una posición intersticial.

(a) Un ejemplo de un defecto de Schottky es la ausencia de un ion Na^+ en la estructura de NaCl. La ausencia de un ion Na^+ significa que un ion Cl^- también debe estar ausente, para mantener la neutralidad eléctrica. Si falta una unidad de NaCl por celda unidad, cambia la estequiometría global del compuesto, y ¿cree que cambia la densidad?
(b) Un ejemplo de un defecto de Fraenkel es el movimiento de un ion Ag^+ a un lugar intersticial tetraédrico desde su lugar octaédrico normal en el AgCl, que tiene una estructura semejante al NaCl. ¿Cambia la estequiometría global del compuesto?
(c) El monóxido de titanio (TiO) tiene una estructura semejante a la del cloruro de sodio. Los datos de difracción de rayos X muestran que la longitud de la arista de la celda unidad es 418 pm. La densidad del cristal es 4,92 g/cm^3. Los datos indican la presencia de huecos. Pero, ¿qué tipo de huecos?



Ejercicios multimedia

123. En la animación sobre la **Presión de vapor frente a la temperatura** *(eCapítulo 13.2)*, se representa la ecuación que relaciona la presión de vapor y la temperatura. Si se dieran los datos reales de presión y temperatura, indique cómo determinaría experimentalmente las constantes A y B para diferentes moléculas.

124. Las mezclas de líquidos, a veces pueden calentarse para separar sus componentes individuales. **(a)** Haciendo uso de la simulación sobre **Equilibrio de la presión de vapor**, *(eCapítulo 13.2)*, sugiera el papel de la presión de vapor en este proceso. **(b)** ¿Cuál de los dos líquidos de esta simulación sería más fácil de separar? **(c)** ¿Cuál de los dos líquidos de esta simulación sería más difícil de separar? La separación de los líquidos por destilación fraccionada se discutirá en el Capítulo 14.

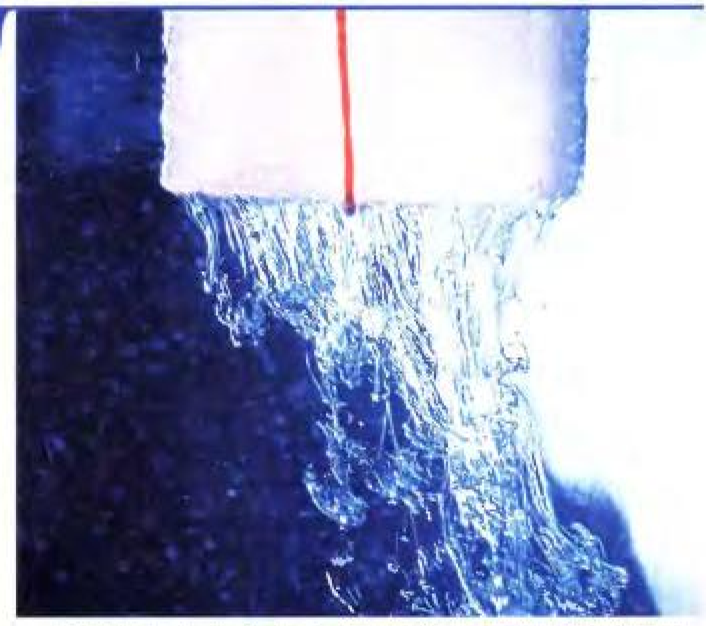
125. En la actividad sobre **Diagrama de fases** *(eCapítulo 13.4)* se muestran los diagramas de fases para varios compuestos, pero no se muestran con ejes lineales. **(a)** Dibuje estos diagramas con ejes de temperatura y presión lineales, utilizando varios puntos clave. **(b)** ¿Cuál de los siguientes cambios tiene mayor efecto sobre la velocidad de intercambio entre el H_2O líquida y gaseosa a una temperatura por encima del punto triple: un cambio en la presión o en la temperatura?

126. Observe los modelos de carbono en la animación sobre **Grafito, diamante y C_{60}** *(eCapítulo 13.7)*. Rote la estructura para ver la naturaleza direccional del enlace en cada una de las formas. Algunas propiedades mecánicas, como la dureza, pueden relacionarse con la geometría de enlace a escala atómica. A partir de estas representaciones, sugiera un orden de aumento creciente de dureza para las tres formas del carbono y justifíquelo con una discusión del enlace en el sólido.

127. Visualice las animaciones sobre las estructuras cúbicas simples y las estructuras del NaCl en la actividad **Celdas unidad** *(eCapítulo 13.8)*. **(a)** Suponiendo que todos los átomos de estas estructuras tienen el mismo radio, ¿qué estructura tiene la mayor celda unidad? **(b)** ¿Por qué no son las mismas?

14 Las disoluciones y sus propiedades físicas

Contenido



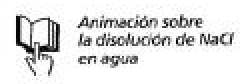
La disolución de un terrón de azúcar (sacarosa) forma remolinos de disolución de sacarosa, de densidad mayor, cayendo a través del agua de menor densidad.

Los habitantes de regiones de clima frío saben que deben añadir anticongelante al agua del sistema de refrigeración de un automóvil en invierno. La mezcla anticongelante-agua tiene un punto de congelación mucho más bajo que el agua pura. En este capítulo aprenderemos porqué.

Para recuperar los fluidos corporales de una persona deshidratada mediante una inyección intravenosa, no puede utilizarse agua pura. Es necesaria una disolución exactamente con un valor determinado de una propiedad física conocida como presión osmótica, y esto precisa de una disolución de concentración determinada. De nuevo, en este capítulo, aprenderemos porqué.

En conjunto, exploraremos diversas propiedades de las disoluciones cuyos valores dependen de la concentración de la disolución. Haremos hincapié en la descripción de los fenómenos relativos a las disoluciones y sus aplicaciones, y explicaremos estos fenómenos a nivel molecular.

14.1 Tipos de disoluciones. Términos utilizados


Animación sobre la disolución de NaCl en agua

En los Capítulos 1 y 4 hemos visto que una disolución es una *mezcla homogénea*. Es *homogénea* porque su composición y propiedades son uniformes, y es una *mezcla* porque contiene dos o más substancias en proporciones que pueden variarse. El **disolvente** es el componente que está presente en cantidad mayor o que determina el estado de la materia en la que existe una disolución. Los otros componentes de la disolución, denominados **solutos**, se dice que están disueltos en el disolvente. Una disolución *concentrada* tiene una cantidad relativamente grande de soluto o solutos disueltos, y una disolución *diluida* tiene solamente una cantidad pequeña. Considere disoluciones que contienen sacarosa (azúcar de caña) como uno de los solutos en agua como disolvente: el jarabe de tortitas es una disolución concentrada, mientras que una taza de café azucarado es mucho más diluida.

Si bien las disoluciones líquidas son más comunes, las disoluciones pueden existir también en los estados gaseoso y sólido. Por ejemplo, la moneda de níquel de cinco centavos de Estados Unidos es una disolución sólida del 75 por ciento de Cu y del 25 por ciento de Ni. Las disoluciones sólidas con un metal como disolvente se llaman también **aleaciones***. La Tabla 14.1 incluye algunas disoluciones frecuentes.

TABLA 14.1 Algunas disoluciones comunes

Disolución	Componentes
Disoluciones gaseosas	
Aire	N_2, O_2, y otros
Gas natural	CH_4, C_2H_6, y otros
Disoluciones líquidas	
Agua de mar	H_2O, NaCl, y muchos más
Vinagre	H_2O, $HC_2H_3O_2$ (ácido acético)
Refresco	H_2O, CO_2, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa), y otros
Disoluciones sólidas	
Latón amarillo	Cu, Zn
Paladio-hidrógeno	Pd, H_2

14.2 Concentración de una disolución

En los Capítulos 4 y 5 vimos que para describir por completo una disolución, necesitamos conocer su *concentración*, una medida de la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente (o de disolución). La unidad a la que se ha dado especial importancia en otros capítulos ha sido la molaridad. En esta sección se describen varios métodos para expresar la concentración y cada uno de ellos sirve para un propósito diferente.

Porcentaje en masa, porcentaje en volumen, y porcentaje en masa/volumen

Si se disuelven 5,00 g de NaCl en 95,0 g de H_2O, se obtienen 100,0 g de una disolución que es 5,00 por ciento en *masa* de NaCl. El porcentaje en masa se utiliza mucho en química industrial. Así, se puede leer que la acción de H_2SO_4(aq) del 78 por ciento sobre roca fosfatada $[3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2]$ produce H_3PO_4(aq) del 46 por ciento.

Debido a la facilidad con que se miden los volúmenes de líquidos, algunas disoluciones se preparan en base a porcentaje en *volumen*. Por ejemplo, un manual de datos incluye un punto de congelación de $-15{,}6$ °C para una disolución anticongelante de alcohol me-

* El término *aleación* puede aplicarse también a ciertas mezclas heterogéneas, como la mezcla frecuente de dos fases sólidas de plomo y estaño, conocida como *soldadura*, o a compuestos intermetálicos, como el compuesto de plata-estaño Ag_3Sn, que se mezcla con mercurio para formar la *amalgama dental*.

tílico en agua que tiene el 25,0 por ciento en volumen de CH_3OH. Esta disolución se preparó disolviendo 25,0 mL de $CH_3OH(l)$ por cada 100,0 mL de disolución acuosa.

Otra posibilidad es expresar la *masa* del soluto y el *volumen* de la disolución. Una disolución acuosa que contiene 0,9 g de NaCl en 100,0 mL de disolución se dice que es del 0,9 por ciento (*masa/volumen*) de NaCl. El porcentaje masa/ volumen se utiliza mucho en medicina y farmacia.

Partes por millón, partes por billón y partes por trillón

En disoluciones en las que el porcentaje en masa o volumen de un componente es muy bajo, a menudo cambiamos a otras unidades para expresar la concentración. Por ejemplo, 1 mg de soluto/L de disolución, supone sólo 0,001 g/L. Una disolución que sea tan diluída, tendrá la misma densidad que el agua, aproximadamente 1g/mL; por tanto, la concentración de la disolución es 0,001 g de soluto/1000 g de disolución, que es la misma que 1g de soluto/1 000 000 g de disolución. Se puede describir la concentración de forma más sucinta como 1 *parte por millón* (**ppm**). Para una disolución con sólo 1 μg de soluto/L de disolución, la situación es 1×10^{-6} g de soluto/1000 g de disolución o 1,0 g de soluto/1×10^9 g de disolución. Aquí, la concentración de soluto es 1 *parte por billón* (**ppb**). Si la concentración de soluto es únicamente 1 ng de soluto/L de disolución, la concentración es 1 *parte por trillón* (**ppt**). N.T.*

RECUERDE ▶
que 1 ppm = 1 mg/L,
1 ppb = 1 μg/L, y
1 ppt = 1 ng/L.

Como estos términos se utilizan con frecuencia en los informes medioambientales, pueden resultar más comunes que otras unidades químicas. Por ejemplo, un consumidor en California, podría leer en el informe anual sobre la calidad del agua, procedente del departamento municipal correspondiente, que el nivel de contaminación máxima permitido para el ion nitrato es 45 ppm y para el tetracloruro de carbono, 0,5 ppb.

Fracción molar y porcentaje molar

Para relacionar ciertas propiedades físicas (como la presión de vapor) con la concentración de la disolución, se precisa una unidad de concentración en la que todos los componentes de la disolución estén expresados en moles. Esto puede lograrse con la fracción molar. La **fracción molar** del componente *i*, designada x_i, es la fracción de todas las moléculas en una disolución que son del tipo *i*. La fracción molar del componente *j* es x_j, y así sucesivamente. La fracción molar del componente de una disolución se define como

$$x_i = \frac{\text{cantidad del componente } i \text{ (en moles)}}{\text{cantidad total de todos los componentes de la disolución (en moles)}}$$

La suma de las fracciones molares de todos los componentes de la disolución es 1.

$$x_i + x_j + x_k + \ldots = 1$$

El **porcentaje molar** del componente de una disolución es el porcentaje de todas las moléculas en disolución que son de un tipo determinado. Los porcentajes molares son las fracciones molares multiplicadas por 100.

Molaridad

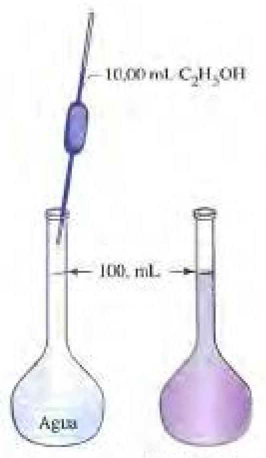
En los Capítulos 4 y 5 se introdujo la molaridad para proporcionar un factor de conversión que relacionara la cantidad de soluto y el volumen de la disolución y se utilizó en varios cálculos estequiométricos. Como se vio en ese momento,

$$\text{molaridad (M)} = \frac{\text{cantidad de soluto (en moles)}}{\text{volumen de disolución (en litros)}}$$

Molalidad

Suponga que se prepara una disolución a 20 °C utilizando un matraz aforado calibrado a 20 °C. A continuación suponga que se calienta esta disolución hasta 25 °C. Al aumentar

* N.T. En esta escala de concentraciones, billón y trillón tienen el significado de dicha cantidad en inglés, es decir, 10^9 y 10^{12}, respectivamente, en lugar de 10^{12} y 10^{18} respectivamente, en español. No obstante, la forma habitual en español, es referirse a ppb y ppt para fracciones de 10^{-9} y 10^{-12}, respectivamente.



▲ FIGURA 14.1
Preparación de una disolución etanol-agua.
Ilustración del Ejemplo 14.1
Se añade una muestra de 10,00 mL de C_2H_5OH a un matraz aforado con agua. La disolución se mezcla y se añade más agua hasta alcanzar el volumen total de 100,0 mL.

la temperatura desde 20 a 25 °C, la cantidad de soluto permanece constante, pero el volumen de la disolución aumenta ligeramente (alrededor del 0,1 por ciento). El número de moles de soluto por litro, la molaridad, *disminuye* ligeramente (alrededor del 0,1 por ciento). La dependencia de la molaridad con la temperatura puede ser un problema en experimentos que exigen una precisión elevada. Es decir, si la disolución se utiliza a una temperatura diferente de aquella a la que fue preparada, su molaridad no es exactamente la que se escribió sobre la etiqueta. Una unidad de concentración que es *independiente* de la temperatura y proporcional también a la fracción molar en disoluciones diluidas es la **molalidad (m)**, el número de moles de soluto por kilogramo de *disolvente*, no de disolución. Una disolución en la que 1,00 mol de urea, $CO(NH_2)_2$, se disuelve en 1,00 kg de agua se describe como una disolución 1,00 molal y se indica como 1,00 m en $CO(NH_2)_2$. La molalidad se define como

$$\text{molalidad (M)} = \frac{\text{cantidad de soluto (en moles)}}{\text{volumen de disolvente (en kilogramos)}}$$

Ejemplos ilustrativos

En el Ejemplo 14.1 la concentración de una disolución se expresa en varias formas diferentes. El cálculo del Ejemplo 14.2 es quizás más típico: una concentración se convierte de una unidad, molaridad, a otra, fracción molar.

EJEMPLO 14.1

Expresión de la concentración de una disolución en varias unidades. Se ha preparado una disolución de etanol-agua disolviendo 10,00 mL de etanol, C_2H_5OH (d = 0,789 g/mL) en un volumen suficiente de agua para obtener 100,0 mL de una disolución con una densidad de 0,982 g/mL (*véase* la Figura 14.1). ¿Cuál es la concentración de etanol en esta disolución expresada como **(a)** porcentaje en volumen; **(b)** porcentaje en masa; **(c)** porcentaje en masa/volumen; **(d)** fracción molar; **(e)** porcentaje molar; **(f)** molaridad; **(g)** molalidad?

Solución

(a) Porcentaje en volumen de etanol

$$\text{porcentaje en volumen de etanol} = \frac{10{,}00 \text{ mL de etanol}}{100{,}0 \text{ mL de disolución}} \times 100\% = 10{,}00\%$$

(b) Porcentaje en masa de etanol

$$\text{masa de etanol} = 10{,}00 \text{ mL de etanol} \times \frac{0{,}789 \text{ g de etanol}}{1{,}00 \text{ mL de etanol}}$$
$$= 7{,}89 \text{ g de etanol}$$

$$\text{masa de disol.} = 100{,}0 \text{ mL de disol.} \times \frac{0{,}982 \text{ g de disol.}}{1{,}0 \text{ mL de disolución}}$$
$$= 98{,}2 \text{ g de disolución}$$

$$\text{porcentaje en masa de etanol} = \frac{7{,}89 \text{ g de etanol}}{98{,}2 \text{ g de disolución}} \times 100\% = 8{,}03\%$$

(c) Porcentaje en masa/volumen de etanol

$$\text{porcentaje en masa/volumen de etanol} = \frac{7{,}89 \text{ g de etanol}}{100{,}0 \text{ mL disolución}} \times 100\%$$
$$= 7{,}89\%$$

(d) Fracción molar de etanol
Exprese la masa de etanol del apartado (b) en moles.

$$? \text{ mol } C_2H_5OH = 7{,}89 \text{ g } C_2H_5OH \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46{,}07 \text{ g } C_2H_5OH} = 0{,}171 \text{ mol } C_2H_5OH$$

Calcule la masa de agua presente en 100,0 mL de disolución.

$$98{,}2 \text{ g disol.} - 7{,}89 \text{ g etanol} = 90{,}3 \text{ g agua}$$

Convierta a moles la masa de agua presente.

$$? \text{ mol } H_2O = 90{,}3 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} = 5{,}01 \text{ mol } H_2O$$

$$x_{C_2H_5OH} = \frac{0{,}171 \text{ mol } C_2H_5OH}{0{,}171 \text{ g } C_2H_5OH + 5{,}01 \text{ g } H_2O} = \frac{0{,}171}{5{,}18} = 0{,}0330$$

(e) Porcentaje molar de etanol

$$\text{porcentaje molar } C_2H_5OH = x_{C_2H_5OH} \times 100\% = 0{,}0330 \times 100\% = 3{,}30\%$$

(f) Molaridad de etanol

Divida los moles de etanol del apartado (d) por el volumen de disolución, 100,0 mL = 0,1000 L.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}171 \text{ mol } C_2H_5OH}{0{,}1000 \text{ L disol.}} = 1{,}71 \text{ M } C_2H_5OH$$

(g) Molalidad de etanol

Primero, exprese la masa de agua presente en 100,0 mL de disolución [del apartado (d)] en kg.

$$? \text{ kg } H_2O = 90.3 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ kg } H_2O}{1000 \text{ g } H_2O} = 0{,}0903 \text{ kg } H_2O$$

Utilice este resultado y los moles de C_2H_5OH del apartado (d) para establecer la molalidad.

$$\text{molalidad} = \frac{0.171 \text{ mol } C_2H_5OH}{0{,}0903 \text{ kg } H_2O} = 1{,}89\ m\ C_2H_5OH$$

Ejemplo práctico A: Una disolución que contiene 20,0 por ciento en volumen de etanol, se encuentra que tiene una densidad de 0,977 g/mL. Utilice este hecho, junto con los datos del Ejemplo 14.1, para calcular el porcentaje en masa del etanol en esta disolución.

Ejemplo práctico B: Una muestra de 11,3 mL de CH_3OH ($d = 0{,}793$ g/mL) se disuelve en una cantidad de agua suficiente para obtener 75,0 mL de una disolución de densidad 0,980 g/mL. ¿Cuál es la concentración de la disolución expresada como **(a)** fracción molar de H_2O; **(b)** molaridad de CH_3OH; **(c)** molalidad de CH_3OH?

EJEMPLO 14.2

Conversión de la molaridad en fracción molar. El amoníaco del laboratorio es NH_3(aq) 14,8 M con una densidad de 0,8980 g/mL. ¿Cuál es la x_{NH_3} in en esta disolución?

Solución

No se ha establecido el volumen de disolución, lo que sugiere que nuestro cálculo puede basarse en cualquier volumen fijado a nuestra elección. Un volumen conveniente para trabajar es un litro. Hay que determinar el número de moles de NH_3 y de H_2O en un litro de disolución.

$$\text{moles de } NH_3 = 1{,}00 \text{ L} \times \frac{14{,}8 \text{ mol } NH_3}{1 \text{ L}} = 14{,}8 \text{ mol } NH_3$$

Para obtener los moles de H_2O se puede proceder de la forma siguiente:

$$\text{masa de disol.} = 1000{,}0 \text{ mL disol.} \times \frac{0{,}8980 \text{ g disol.}}{1{,}0 \text{ mL disolución}} = 898{,}0 \text{ g disol}$$

$$\text{masa de } NH_3 = 14{,}8 \text{ mol } NH_3 \times \frac{17{,}03 \text{ g } NH_3}{1 \text{ mol } NH_3} = 252 \text{ g } NH_3$$

$$\text{masa de } H_2O = 898{,}0 \text{ g disol.} - 252 \text{ g } NH_3 = 646 \text{ g } H_2O$$

$$\text{moles de } H_2O = 646 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18{,}02 \text{ g } H_2O} = 35{,}8 \text{ mol } H_2O$$

$$x_{NH_3} = \frac{14{,}8 \text{ mol } NH_3}{14{,}8 \text{ mol } NH_3 + 35{,}8 \text{ mol } H_2O} = 0{,}292$$

Ejemplo práctico A: Una disolución acuosa de glicerina (glicerol), $C_3H_5(OH)_3$, de 16,00 por ciento en masa, tiene una densidad de 1,037 g/mL. ¿Cuál es la fracción molar de $C_3H_5(OH)_3$ en esta disolución?

Ejemplo práctico B: Una disolución acuosa de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, de 10,00 por ciento en masa, tiene una densidad de 1,040 g/mL. ¿Cuál es **(a)** la molaridad; **(b)** la molalidad; y **(c)** la fracción molar de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en esta disolución?

14.3 Fuerzas intermoleculares y procesos de disolución

Incluso si sólamente un poco de agua entra en el depósito de combustible de un automóvil, el motor no hará bien el encendido. Este problema no tendría lugar si el agua fuera soluble en la gasolina, pero ¿por qué el agua no forma disoluciones con la gasolina? Para comprender un proceso, podemos analizar a veces las necesidades de energía de dicho proceso; este método puede ayudamos a explicar porqué algunas substancias se mezclan para formar disoluciones y otras no. En esta sección nos centraremos en el comportamiento de las moléculas en disolución, específicamente en las fuerzas intermoleculares y su contribución a la energía requerida para el proceso de disolución.

Entalpía de disolución

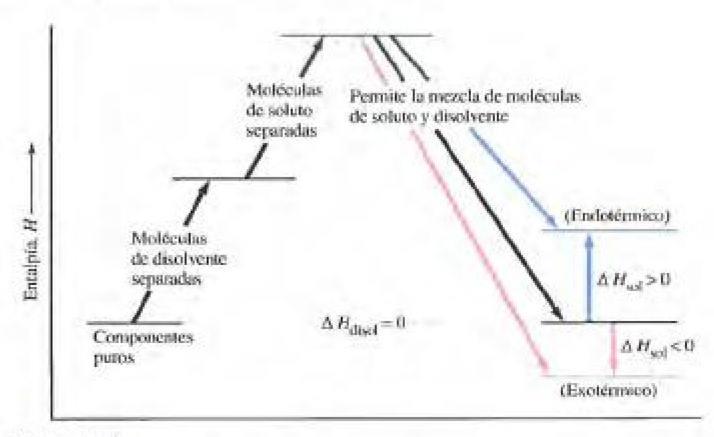
En la formación de algunas disoluciones, se cede calor a los alrededores y en muchos otros casos se absorbe calor. Una entalpía de disolución, ΔH_{sol}, puede medirse más fácilmente; por ejemplo, en el calorímetro de taza de café de la Figura 7.6, pero ¿por qué algunos procesos de disolución son exotérmicos mientras que otros son endotérmicos?

Piense en términos de una aproximación de tres etapas para ΔH_{sol}. Primero, las moléculas de disolvente deben separarse entre sí para hacer sitio a las moléculas de soluto. Esto consumirá alguna energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas de disolvente. Como resultado, esta etapa debe ser endotérmica: $\Delta H > 0$. Segundo, las moléculas de soluto deben separarse también entre sí. Esta etapa, asimismo, consume energía y debe ser endotérmica. Finalmente, puede imaginarse que las moléculas separadas de soluto y disolvente se atraigan entre sí. Estas atracciones llevarán a un mayor acercamiento entre las moléculas y debe liberarse energía. Esta es una etapa exotérmica: $\Delta H < 0$. La entalpía de disolución es la suma de las tres variaciones de entalpía que se han descrito, y dependiendo de sus valores relativos, ΔH_{sol}, será positivo (endotérmico) o negativo (exotérmico). Este proceso de tres etapas se resume mediante la Ecuación (14.1) y en la Figura 14.2.

(a)	disolvente puro	$\longrightarrow$	moléculas de disolvente separadas	$\Delta H_a > 0$
(b)	soluto puro	$\longrightarrow$	moléculas de soluto separadas	$\Delta H_b > 0$
(c)	moléculas de disolvente y soluto separadas	$\longrightarrow$	disolución	$\Delta H_c > 0$

disolvente puro + soluto puro $\longrightarrow$ disolución

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \tag{14.1}$$



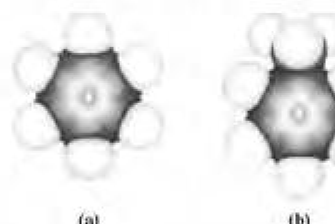
▲ FIGURA 14.2
Diagrama entálpico de la formación de una disolución
El proceso de disolución es endotérmico (flecha azul), exotérmico (flecha roja) o tiene $\Delta H_{sol} = 0$ (flecha negra), dependiendo de la magnitud del cambio de entalpía en la etapa de mezcla.

▲ FIGURA 14.3
Representación de las fuerzas intermoleculares en una disolución
Las fuerzas intermoleculares de atracción representadas aquí mediante resortes tienen lugar entre: (1) moléculas de disolvente A (amarillo), (2) moléculas de soluto B (rojo), y (3) moléculas de disolvente A y de soluto B (naranja).

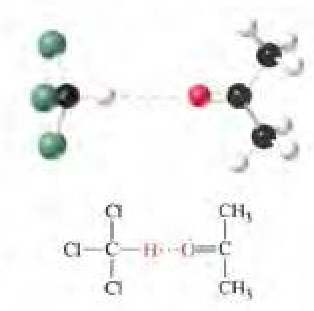
Fuerzas intermoleculares en mezclas

A partir de la Ecuación (14.1) puede verse que la magnitud y el signo de ΔH_{sol} dependen de los valores de los tres términos ΔH_a, ΔH_b, y ΔH_c. Estos, a su vez, dependen de las intensidades de los *tres* tipos de fuerzas intermoleculares de atracción representadas en la Figura 14.3. En el siguiente tratamiento se describen cuatro posibilidades para las intensidades relativas de estas fuerzas intermoleculares.

1. Si todas las fuerzas intermoleculares de atracción que se muestran en la Figura 14.3 son del mismo tipo y de la misma intensidad, las moléculas de soluto y disolvente se mezclan al azar. Se obtiene una mezcla homogénea o disolución. Debido a que las propiedades de las disoluciones de este tipo pueden predecirse generalmente a partir de las propiedades de los componentes puros, se denominan **disoluciones ideales**. En la formación de una disolución ideal a partir de sus componentes no hay una variación neta de entalpía, y $\Delta H_{sol} = 0$. Esto significa que ΔH_c en la Ecuación (14.1) es igual en magnitud y de signo opuesto a la suma de ΔH_a y ΔH_b. Muchas mezclas de hidrocarburos líquidos se ajustan o se acercan mucho a esta descripción (*véase* la Figura 14.4).
2. Si las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes *exceden* a las que tienen lugar entre moléculas iguales, también se forma una disolución. Sin embargo, las propiedades de dichas disoluciones, por lo general, no pueden predecirse; las diso-



▶ FIGURA 14.4
Dos componentes de una disolución casi ideal
Piense en el grupo $—CH_3$ del tolueno **(b)** como una pequeña "joroba" sobre el anillo de benceno plano **(a)**. Las sustancias con estructuras moleculares semejantes tienen fuerzas de atracción intermoleculares parecidas.



▶ FIGURA 14.5
Fuerza intermolecular entre moléculas diferentes que conducen a una disolución no ideal
El enlace de hidrógeno entre moléculas de $CHCl_3$, cloroformo, y $(CH_3)_2CO$, acetona, produce fuerzas de atracción entre moléculas diferentes que superan a las que existen entre las moléculas iguales.

luciones *no* son *ideales*. Las interacciones entre moléculas de soluto y de disolvente (ΔH_c) liberan más calor que el calor absorbido para separar las moléculas de disolvente y de soluto ($\Delta H_a + \Delta H_b$). El proceso de disolución es *exotérmico* ($\Delta H_{sol} < 0$). Las disoluciones de acetona y cloroformo se ajustan a este tipo. Como se sugiere en la Figura 14.5, se establecen enlaces de hidrógeno débiles entre los dos tipos de moléculas, pero las condiciones para el enlace de hidrógeno no se dan en cada uno de los líquidos puros por separado.*

3. Si las fuerzas de atracción entre las moléculas de soluto y disolvente son algo *más débiles* que entre moléculas del mismo tipo, se puede producir la mezcla completa, pero la disolución que se forma es *no ideal*. La disolución tiene una entalpía mayor que los componentes puros, y el proceso de disolución es *endotérmico*. Este tipo de comportamiento se observa en mezclas de disulfuro de carbono (CS_2), un líquido no polar, y acetona, un líquido polar. En estas mezclas las moléculas de acetona son atraídas por otras moléculas de acetona por interacciones dipolo-dipolo y, por tanto, muestran una preferencia por otras moléculas de acetona como vecinas. Al final de esta sección se explica cómo es posible que un proceso de disolución sea endotérmico y sin embargo se produzca.
4. Finalmente, si las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes son *mucho* más débiles que entre moléculas semejantes, los componentes permanecen segregados en una *mezcla heterogénea*. La disolución no tiene lugar en una extensión significativa. En una mezcla de agua y octano (un componente de la gasolina) fuertes enlaces de hidrógeno mantienen unidas a las moléculas de agua en agregados. Las moléculas de octano no polares no son capaces de ejercer una fuerza atractiva intensa sobre las moléculas de agua, y los dos líquidos no se mezclan. Así, ahora tenemos una respuesta a la cuestión de por qué el agua no se disuelve en la gasolina, planteada al comienzo de esta sección.

Como resumen bastante simplificado de los cuatro casos descritos en los párrafos precedentes, puede decirse que "semejante disuelve a semejante". Es decir, las substancias con estructuras moleculares parecidas tienen probabilidades de presentar fuerzas de atracción intermoleculares semejantes y de ser solubles entre sí. Las substancias con estructuras diferentes no tienen probabilidades de formar disoluciones. Por supuesto, en muchos casos las estructuras pueden ser en parte semejantes y en parte diferentes. Entonces se trata de establecer qué parte es más importante, una cuestión que se examina en el Ejemplo 14.3.

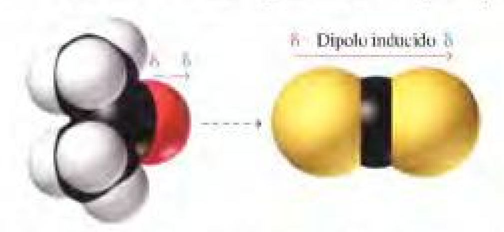
* En la mayor parte de los casos, los átomos de H unidos a átomos de C no pueden participar en enlaces de hidrógeno. Sin embargo, en una molécula como $CHCl_3$ los tres átomos de Cl tienen un fuerte efecto de atracción electrónica sobre los electrones del enlace C–H (μ = 1.01 D). El átomo de H es atraído a continuación hacia un par solitario de electrones sobre el átomo de O del $(CH_3)_2CO$, pero no hacia los átomos de Cl de otras moléculas de $CHCl_3$.



¿Está preguntándose...?

¿Qué clase de fuerzas intermoleculares existen en una mezcla de disulfuro de carbono y acetona?

El disulfuro de carbono es una molécula no polar, de forma que en la sustancia pura las únicas fuerzas intermoleculares son las débiles fuerzas de dispersión; el disulfuro de carbono es un líquido volátil. La acetona es una molécula polar y en la sustancia pura las fuerzas dipolo-dipolo son fuertes. La acetona es algo menos volátil que el disulfuro de carbono. En una disolución de acetona en disulfuro de carbono, los dipolos de las moléculas de acetona polarizan las moléculas de disulfuro de carbono, dando lugar a interacciones *dipolo-dipolo inducido*.



Las fuerzas dipolo-dipolo inducido entre las moléculas de acetona y disulfuro de carbono son más débiles que las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de acetona, haciendo que las moléculas de acetona sean relativamente menos estables en sus disoluciones con disulfuro de carbono que en acetona pura. Como resultado, las mezclas acetona-disulfuro de carbono son disoluciones no ideales.

EJEMPLO 14.3

Utilización de las fuerzas intermoleculares para predecir la formación de la disolución. Pronostique si debe esperar que se forme una disolución en cada una de las mezclas siguientes y si la disolución es probable que sea ideal. **(a)** alcohol etílico, CH_3CH_2OH, y agua (HOH); **(b)** los hidrocarburos hexano, $CH_3(CH_2)_4CH_3$, y octano, $CH_3(CH_2)_6CH_3$; **(c)** octanol, $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, y agua (HOH).

Solución

(a) Si imaginamos el agua como H—OH, el alcohol etílico es semejante al agua. (Simplemente substituyendo el grupo CH_3CH_2— por uno de los átomos de H en el agua.) Ambas moléculas satisfacen los requisitos del enlace de hidrógeno como fuerza intermolecular importante. Sin embargo, probablemente, las fuerzas de los enlaces de hidrógeno entre moléculas semejantes y distintas son diferentes. Debe esperarse que el alcohol etílico y el agua formen disoluciones *no ideales*.

(b) En el hexano la cadena de carbono tiene una longitud de seis átomos y en el octano de ocho. Ambas substancias son potencialmente no polares, y las fuerzas atractivas intermoleculares, del tipo dispersión, deben ser bastante semejantes, en la disolución y en los líquidos puros. Debe esperarse que formen una disolución y que sea casi *ideal*.

(c) A primera vista, este caso puede parecer semejante al (a), con la substitución de un grupo hidrocarbonado por un átomo de H en H–OH. Aquí, sin embargo, la cadena de carbono tiene una longitud de *ocho* términos. Esta longitud de la cadena de carbono es mucho más importante que el grupo –OH terminal para establecer las propiedades físicas del octanol. Visto desde esta perspectiva, el octanol y el agua son bastante *desiguales*. No debe esperarse que formen una disolución.

RECUERDE ► que las disoluciones ideales o casi ideales no son demasiado frecuentes. Requieren que el disolvente y el soluto (o solutos) tengan una estructura bastante semejante.

► El alcohol butílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, tiene una solubilidad limitada en agua, 9 gramos en 100 gramos de agua. Las solubilidades en agua de los alcoholes disminuyen con bastante rapidez a partir de que la cadena hidrocarbonada aumenta por encima de cuatro.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál de los siguientes compuestos orgánicos piensa que es más fácilmente soluble en agua? Explíquelo.

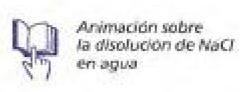


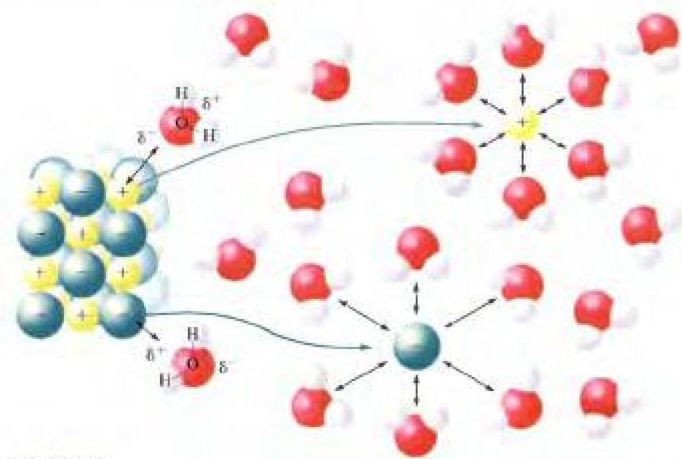
Ejemplo práctico B: ¿En qué disolvente es probablemente más soluble el I_2, en agua o tetracloruro de carbono? Explíquelo.

Formación de disoluciones iónicas

Para establecer los requisitos de energía para la formación de disoluciones acuosas de compuestos iónicos, veamos el proceso representado en la Figura 14.6. Se muestran dipolos de agua agregados alrededor de iones en la superficie de un cristal. Los extremos negativos de los dipolos de agua apuntan hacia los iones positivos y los extremos positivos de los dipolos de agua hacia los iones negativos. Si estas fuerzas de atracción ion-dipolo son suficientemente intensas para vencer las fuerzas de atracción interiónicas en el cristal, tendrá lugar la disolución. Por otra parte, estas fuerzas ion-dipolo continúan actuando en la disolución. Un ion rodeado por un agregado de moléculas de agua se dice que está *hidratado*. La energía *se desprende* cuando los iones se hidratan. Cuanto mayor es la energía de hidratación comparada con la energía necesaria para separar los iones a partir del cristal iónico, será más probable que el sólido iónico se disuelva en agua.

Una vez más puede utilizarse un proceso *hipotético* de tres etapas para describir la disolución de un sólido iónico. La energía necesaria para disociar un mol de un sólido





▲ **FIGURA 14.6**
Disolución de un cristal iónico en agua
Los factores clave en el proceso de disolución son la formación de agregados de los dipolos de agua alrededor de la superficie del cristal iónico, y la formación de iones hidratados en la disolución.

▶ La energía de red se discutió en la Sección 13.9.

iónico en iones gaseosos separados, proceso endotérmico, tiene el mismo valor que la energía de red, *cambiado de signo*. Se libera energía en las dos etapas siguientes, hidratación de los cationes y aniones gaseosos. La entalpía de disolución es la suma de estos *tres* valores de ΔH, descritos a continuación para el NaCl.

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta H_1 = (-\text{energía de red de NaCl}) > 0$$

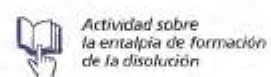
$$Na^+(g) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) \qquad \Delta H_2 = (\text{energía de hidratación de } Na^+) < 0$$

$$Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Cl^-(aq) \qquad \Delta H_3 = (\text{energía de hidratación de } Cl^-) < 0$$

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \approx +5 \text{ kJ/mol}$$

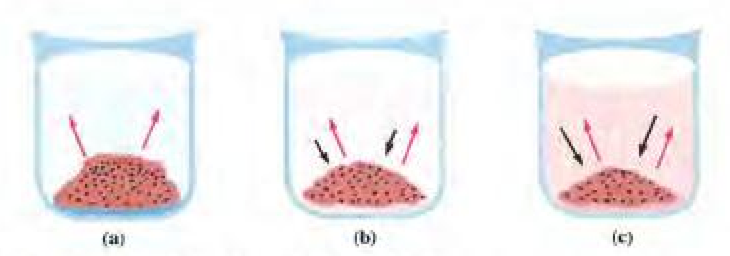
La disolución de cloruro de sodio en agua es *endotérmica*, como también es el caso para la gran mayoría, alrededor del 95 por ciento, de los compuestos iónicos solubles. ¿Por qué se disuelve en agua el NaCl si el proceso es endotérmico? Se podría pensar que un proceso endotérmico no tendrá lugar debido al aumento de la entalpía. Puesto que se observa que el NaCl se disuelve en agua, debe existir un factor que no se ha tenido en cuenta o que no conocemos. De hecho, es necesario tomar en consideración *dos* factores para determinar si un proceso tendrá lugar espontáneamente. La variación de entalpía es sólamente uno de ellos. El otro factor, que se introducirá en la Sección 20.2 y se denomina *entropía*, se refiere a la tendencia natural de las partículas microscópicas, átomos, iones o moléculas a dispersarse en el espacio disponible. La situación de dispersión de las partículas microscópicas en NaCl(aq) comparado con NaCl(s) puro y $H_2O(l)$ compensa el aumento de +5 kJ/mol de la entalpía en el proceso de disolución. En resumen, si el hipotético proceso de tres etapas para la formación de la disolución es *exotérmico* se espera que tenga lugar la disolución; pero también se espera que se forme una disolución para un proceso de disolución endotérmico, siempre que ΔH_{sol} no sea demasiado grande.

14.4 Formación de la disolución y equilibrio



En la sección previa se describió lo que sucede a nivel molecular o microscópico cuando se forman disoluciones. En esta sección se describirá la formación de la disolución en relación a los fenómenos que pueden observarse realmente; es decir, una visión "macroscópica".

La Figura 14.7 sugiere lo que sucede cuando se mezclan un soluto sólido y un disolvente líquido. Al principio sólo tiene lugar la disolución, pero pronto llega a ser cada vez más importante el proceso inverso de cristalización, y algunos átomos, iones, o molécu-

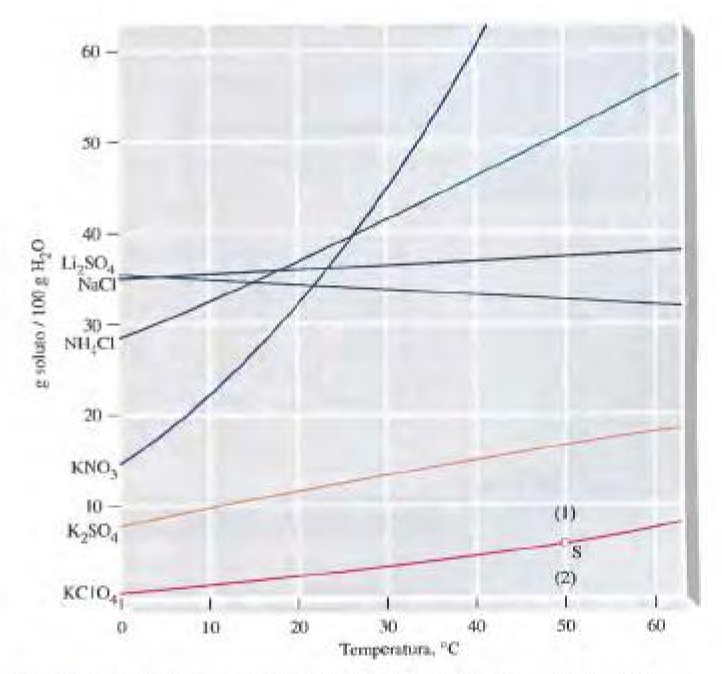


▲ **FIGURA 14.7 Formación de una disolución saturada**
Las longitudes de las flechas representan la velocidad de disolución (↑) y la velocidad de cristalización (↓). **(a)** Al principio, cuando el soluto se coloca en el disolvente sólo tiene lugar la disolución. **(b)** Después, la velocidad de cristalización llega a ser significativa. **(c)** La disolución llega a estar saturada cuando se igualan las velocidades de disolución y de cristalización.

▶ En algunas disoluciones el soluto y el disolvente son miscibles, se disuelven en todas las proporciones. La disolución nunca llega a ser saturada. Las disoluciones alcohol etílico-agua son un ejemplo.

las disueltos vuelven al estado no disuelto. Cuando la disolución y la cristalización tienen lugar a la misma velocidad, la disolución se encuentra en un estado de equilibrio dinámico. La cantidad de soluto disuelto permanece constante con el tiempo, y la disolución se dice que es una **disolución saturada**. La concentración de la disolución saturada se denomina **solubilidad** del soluto en el disolvente dado. La solubilidad varía con la temperatura, y se denomina *curva de solubilidad* a una gráfica solubilidad-temperatura. La Figura 14.8 muestra algunas curvas de solubilidad.

Si al preparar una disolución se parte de menos soluto del que estaría presente en una disolución saturada, el soluto se disuelve completamente, y la disolución es **no saturada**. Por otra parte, supongamos que se prepara una disolución saturada a una temperatura y después cambiamos la temperatura hasta un valor para el que la solubilidad es menor (generalmente esto significa una temperatura menor). Normalmente el exceso de soluto cristaliza desde la disolución, pero ocasionalmente todo el soluto puede permanecer en la disolución. Como la cantidad de soluto es mayor que en una disolución saturada, se dice que es una **disolución sobresaturada.** Una disolución sobresaturada es inestable, y si se agregan unos pocos cristales de soluto para servir como partículas sobre las que puede tener lugar la cristalización, el exceso de soluto cristaliza. La Figura 14.8 muestra cómo pueden representarse las disoluciones no saturada y sobresaturada con una curva de solubilidad.



▲ **FIGURA 14.8 Solubilidad en agua de algunas sales en función de la temperatura**
Las solubilidades pueden expresarse de varias formas: como molaridades, porcentaje en masa o, como en la figura, en gramos de soluto por 100 g de H_2O. Para cada curva de solubilidad, como se muestra aquí para el $KClO_4$, los puntos sobre la curva (S) representan disoluciones saturadas. Las regiones por encima de la curva (1) corresponden a disoluciones sobresaturadas y por debajo de la curva (2), a disoluciones no saturadas.

La solubilidad en función de la temperatura

Como observación general, la solubilidad de las substancias iónicas *aumenta* al aumentar la temperatura en el 95 por ciento de ellas. Las excepciones a esta generalización tienden a encontrarse entre compuestos que contienen los aniones SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, y PO_4^{3-}.

En el Capítulo 16 se aprenderá a predecir cómo una situación de equilibrio cambia con variables como la temperatura y la presión utilizando el *principio de Le Châtelier*. Una forma de exponer este principio es que el calor añadido a un sistema en equilibrio estimula la absorción de calor o reacción endotérmica. Esto sugiere que cuando $\Delta H_{sol} > 0$, el aumento de la temperatura estimula la disolución y *aumenta* la solubilidad del soluto. A la inversa, si $\Delta H_{sol} < 0$ (exotérmica), la solubilidad *disminuye* al aumentar la temperatura. En este caso la cristalización, al ser endotérmica, está más favorecida que la disolución.

Debe tenerse cuidado al aplicar la relación que acabamos de describir. El valor particular de ΔH_{sol} que establece si la solubilidad aumenta o disminuye al aumentar la temperatura es el valor asociado con la disolución de una pequeña cantidad de soluto en una disolución que ya está saturada o está muy próxima a serlo. En algunos casos este efecto calorífico es completamente diferente del que se observa añadiendo un soluto al disolvente puro. Por ejemplo, cuando se disuelve NaOH en agua se observa un claro aumento de la temperatura, un proceso *exotérmico*. Este hecho sugiere que la solubilidad del NaOH en agua debe disminuir al subir la temperatura. Sin embargo, lo que se observa es que la solubilidad del NaOH en agua *aumenta* al aumentar la temperatura. Esto es debido a que cuando se añade una pequeña cantidad de NaOH a una disolución que está ya próxima a la saturación, se *absorbe* calor, no se desprende.*



▲ **FIGURA 14.9**
Recristalización de KNO_3
Cristales incoloros de KNO_3 procedentes de una disolución acuosa de KNO_3 y $CuSO_4$ (como impureza). El color azul pálido de la disolución se produce por los iones Cu^{2+}, que permanecen en disolución.

Cristalización fraccionada

Los compuestos sintetizados en las reacciones químicas generalmente no son puros, pero el aumento de las solubilidades con la temperatura para la mayoría de los sólidos, proporciona la base para un método sencillo de purificación. Normalmente, el sólido impuro consta de una proporción elevada del compuesto deseado y proporciones menores de las impurezas. Supongamos que tanto el compuesto como las impurezas son solubles en un disolvente particular y que se prepara una disolución concentrada a una temperatura elevada. Después se enfría la disolución concentrada. A temperaturas más bajas la disolución llega a ser saturada en el compuesto deseado. El exceso de compuesto cristaliza. Las impurezas permanecen en la disolución debido a que la temperatura es aún demasiado elevada para que estas cristalicen.† Este método de purificación de un sólido se denomina **cristalización fraccionada** o **recristalización** y se describe en la Figura 14.9. El Ejemplo 14.4 ilustra cómo se pueden utilizar las curvas de solubilidad para predecir el resultado de una cristalización fraccionada.

EJEMPLO 14.4

Aplicación de los datos de solubilidad en la cristalización fraccionada. Se prepara una disolución añadiendo 95 g de NH_4Cl a 200,0 g de H_2O a 60 °C. **(a)** ¿Qué masa de NH_4Cl recristalizará cuando se enfría la disolución hasta 20 °C? **(b)** ¿Cómo puede mejorarse el rendimiento de NH_4Cl?

* El sólido en equilibrio con Na(OH)(aq) saturado en un intervalo de temperaturas alrededor de 25 °C es $NaOH \cdot H_2O(s)$. Realmente lo que se ha estado discutiendo es la dependencia de la solubilidad de este hidrato con la temperatura.

† Este es el comportamiento habitual, pero a veces una o más impurezas pueden formar una disolución sólida con el compuesto que está recristalizando. En estos casos la recristalización sencilla no puede utilizarse como un método de purificación.

Solución

(a) A partir de la Figura 14.8 se observa que la solubilidad del NH_4Cl a 20 °C es 37 g de $NH_4Cl/100$ g de H_2O. La cantidad de NH_4Cl en la disolución saturada a 20 °C es

$$200{,}0 \text{ g } H_2O \times \frac{37 \text{ g } NH_4Cl}{100 \text{ g } H_2O} = 74 \text{ g } NH_4Cl$$

La masa recristalizada de NH_4Cl es 95 − 74 = 21 g NH_4Cl.

(b) El rendimiento de NH_4Cl en (a) es más bien bajo, 21 g, de 95 g, o el 22 por ciento. Puede mejorarse: (1) La disolución a 60 °C, si bien es concentrada, no está saturada. Una disolución saturada a 60 °C tiene 55 g de $NH_4Cl/100$ g de H_2O. Así, los 95 g de NH_4Cl necesitan menos de 200,0 g de H_2O para preparar una disolución saturada. A 20 °C, una cantidad menor de disolución saturada tendría menos NH_4Cl que en (a), y el rendimiento de NH_4Cl recristalizado sería mayor. (2) En lugar de enfriar la disolución hasta 20 °C, se puede enfriar hasta 0 °C. Ahora la solubilidad del NH_4Cl es menor que a 20 °C, y debe recristalizar más sólido. (3) Otra posibilidad adicional es partir de una disolución a una temperatura mayor de 60 °C, por ejemplo, próxima a 100 °C. La masa de agua necesaria para la disolución saturada sería menor que a 60 °C. Observe que las opciones (1) y (3) requieren cambiar las condiciones utilizando una cantidad distinta de agua de la especificada originalmente.

Ejemplo práctico A: Calcule la cantidad de NH_4Cl que se obtendría si se siguen las indicaciones (1) y (2) de la parte (b).

(*Sugerencia:* utilice los datos de la Figura 14.8. ¿Qué masa de agua se necesita para conseguir una disolución saturada que contenga 95 g de NH_4Cl a 60 °C?)

Ejemplo práctico B: Utilice la Figura 14.8 para examinar las curvas de solubilidad de las tres sales de potasio: $KClO_3$, K_2SO_4 y KNO_3. Si las disoluciones saturadas de cada una de estas sales a 40 °C se enfrían hasta 20 °C, clasifique las sales en orden del porcentaje de rendimiento más alto para la recristalización.

RECUERDE ▶ que la cristalización fraccionada funciona mejor cuando (a) las cantidades de impurezas son pequeñas y (b) la curva de solubilidad del soluto deseado aumenta su pendiente de forma pronunciada con la temperatura.

14.5 Solubilidad de los gases

¿Por qué burbujea un bote de refresco recién abierto, y por qué deja de burbujear después de un tiempo? Para responder a preguntas como estas se necesita comprender las solubilidades de los gases. Como se verá en esta sección, el efecto de la temperatura es generalmente diferente del observado para solutos sólidos, y la presión de un gas afecta mucho a su solubilidad.

Efecto de la temperatura

No es posible hacer una generalización que incluya todos los aspectos acerca del efecto de la temperatura sobre las solubilidades de los gases en diferentes disolventes. No obstante, es realmente cierto que las solubilidades de la mayoría de los gases en agua *disminuyen* al aumentar la temperatura. Esto es cierto, por ejemplo, para el $N_2(g)$ y $O_2(g)$, los componentes mayoritarios del aire, y la del mismo aire (*véase* la Figura 14.10). Este hecho ayuda a explicar porqué muchas especies de peces sólo pueden sobrevivir en agua fría. En agua templada no hay suficiente aire (oxígeno) disuelto para mantenerlos vivos.

▲ FIGURA 14.10
Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los gases
El aire disuelto en agua se desprende a medida que se calienta el agua, incluso a temperaturas muy por debajo del punto de ebullición.

Para disoluciones de gases en disolventes orgánicos, la situación es a menudo la inversa de la que acabamos de describir; esto es, los gases pueden ser más solubles a temperaturas más altas. El comportamiento de la solubilidad de los gases nobles en agua es más complejo. La solubilidad de estos gases disminuye al aumentar la temperatura, alcanzando un mínimo a una cierta temperatura; después tiende a invertirse el sentido de la variación de la solubilidad, el gas es más soluble al aumentar la temperatura. Por ejemplo, para el helio a 1 atm de presión, este mínimo de solubilidad en agua se alcanza a 35 °C.



▲ Una botella de agua carbonatada (gaseosa) sin abrir está bajo una presión elevada de $CO_2(g)$. Si se abre la botella, la presión se reduce rápidamente y se desprende un poco de $CO_2(g)$ de la disolución en forma de burbujas.

Efecto de la presión

La presión afecta a la solubilidad de un gas en un líquido mucho más que la temperatura. El químico inglés William Henry (1775-1836) encontró que *la solubilidad de un gas aumenta a medida que la presión del gas se aumenta.* Una expresión matemática de la **ley de Henry** es

$$C = k \cdot P_{gas} \tag{14.2}$$

En esta ecuación, C representa la solubilidad de un gas en un disolvente determinado, P_{gas} es la presión parcial del gas sobre la disolución, y k es una constante de proporcionalidad. Para evaluar la constante de proporcionalidad k es necesario tener una medida de la solubilidad del gas a una presión y temperatura conocidas. Por ejemplo, la solubilidad en agua del $N_2(g)$ a 0 °C y 1,00 atm es 23,54 mL de N_2 por litro. La constante de la ley de Henry, k, es

$$k = \frac{C}{P_{gas}} = \frac{23{,}54 \text{ mL } N_2/L}{1{,}00 \text{ atm}}$$

Supongamos que se desea aumentar la solubilidad del $N_2(g)$ hasta un valor de 100,0 mL de N_2 por litro. La Ecuación (14.2) sugiere que para lograrlo se puede aumentar la presión de $N_2(g)$ sobre la disolución. Esto es,

$$P_{N_2} = \frac{C}{K} = \frac{100{,}0 \text{ mL } N_2/L}{(23{,}54 \text{ mL } N_2/L)/1{,}00 \text{ atm}} = 4{,}25 \text{ atm}$$

En ocasiones es necesario cambiar las unidades utilizadas para expresar la solubilidad de un gas al mismo tiempo que se cambia la presión. Esta variación se ilustra en el Ejemplo 14.5.



Animación sobre la ley de Henry

EJEMPLO 14.5

Utilización de la ley de Henry. A 0 °C y una presión de O_2 de 1,00 atm, la solubilidad del $O_2(g)$ en agua es 48,9 mL de O_2 por litro. ¿Cuál es la molaridad del O_2 en una disolución acuosa saturada cuando el O_2 está sometido a su presión parcial normal en aire, de 0,2095 atm?

Solución

Considere que el problema tiene dos partes. (1) Determine la molaridad de la disolución saturada de O_2 a 0 °C y 1 atm. (2) Utilice la ley de Henry en la forma indicada anteriormente.

Determine la molaridad del O_2 a 0 °C cuando $P_{O_2} = 1$ atm.

$$\text{molaridad} = \frac{0{,}0489 \text{ L } O_2 \times \dfrac{1 \text{ mol } O_2}{22{,}4 \text{ L } O_2 \text{ (STP)}}}{1 \text{ L disol}} = 2{,}18 \times 10^{-3} \text{ M } O_2$$

Calcule la constante de la ley de Henry.

$$k = \frac{C}{P_{gas}} = \frac{2{,}18 \times 10^{-3} \text{ M } O_2}{1{,}00 \text{ atm}}$$

Aplique la ley de Henry.

$$C = k \times P_{gas} = \frac{2{,}18 \times 10^{-3} \text{ M } O_2}{1{,}00 \text{ atm}} \times 0{,}2095 \text{ atm} = 4{,}57 \times 10^{-4} \text{ M } O_2$$

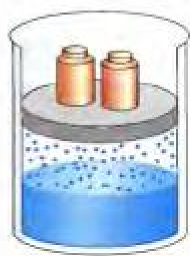
Ejemplo práctico A: Utilice los datos del Ejemplo 14.5 para determinar la presión parcial del O_2 sobre una disolución acuosa saturada de O_2 a 0 °C. La concentración de O_2 en la disolución es $8{,}23 \times 10^{-4}$ M O_2.

Ejemplo práctico B: En un manual de datos se encuentra que la solubilidad del monóxido de carbono en agua a 0 °C y 1 atm de presión es 0,0354 mL de CO por mililitro de H_2O. ¿Cuál debería ser la presión del CO(g) sobre la disolución para obtener una concentración 0,0100 M de CO?



▲ Para evitar la situación dolorosa y peligrosa de la narcosis, los buceadores deben ascender a la superficie no demasiado rápidamente desde grandes profundidades (*véase* final de esta sección).







▲ **FIGURA 14.11**
Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas
La concentración de gas disuelto (indicado por la intensidad del color), es proporcional a la presión del gas sobre la disolución (indicado por la densidad de los puntos).

Ahora es cuando podemos racionalizar la ley de Henry: en una disolución saturada la velocidad de evaporación de las moléculas de gas desde la disolución y la velocidad de condensación de las moléculas de gas en la disolución son iguales. Estas velocidades dependen del número de moléculas por unidad de volumen. A medida que el número de moléculas por unidad de volumen aumenta en el estado gaseoso, a través de un aumento en la presión del gas, el número de moléculas por unidad de volumen debe aumentar también en la disolución, a través de un aumento en la concentración. La Figura 14.11 ilustra este razonamiento.

Se observa una aplicación práctica de la ley de Henry en los refrescos con gas. El gas disuelto es dióxido de carbono, y cuanto mayor es la presión de gas mantenida sobre la bebida carbónica más se disuelve el CO_2. Cuando se abre un bote de bebida gaseosa, se pierde algo de gas. A medida que disminuye la presión de gas sobre la disolución, el CO_2 disuelto es expulsado normalmente con suficiente rapidez para producir burbujeo. En los vinos espumosos el CO_2 disuelto se encuentra también bajo presión, pero el CO_2 se produce por un proceso de fermentación dentro de la botella, en lugar de ser añadido artificialmente como en la bebida carbónica.

Bucear en la profundidad del mar nos proporciona una vez más otro ejemplo de la ley de Henry. Los buceadores deben llevar un suministro de aire para respirar mientras permanecen bajo el agua. Si permanecen sumergidos durante un cierto tiempo, los buceadores deben respirar aire comprimido. Pero, el aire a alta presión es mucho más soluble en la sangre y otros fluidos corporales que el aire a presiones normales. Cuando un buceador vuelve a la superficie, el exceso de $N_2(g)$ disuelto se desprende de los fluidos del cuerpo como finas burbujas. Cuando el ascenso a la superficie se hace demasiado rápidamente, el N_2 se difunde fuera de la sangre demasiado rápidamente causando fuerte dolor en las extremidades y articulaciones, probablemente por interferencia con el sistema nervioso. Esta situación peligrosa, conocida como disbarismo o "borrachera de las profundidades", puede evitarse si el buceador asciende muy lentamente o permanece un tiempo en una cámara de descompresión. Otro método eficaz es substituir el aire comprimido por una mezcla de helio-oxígeno. El helio es menos soluble en la sangre que el nitrógeno.

La ley de Henry (*véase* la Ecuación 14.2) falla para gases a presiones elevadas; también falla si el gas se ioniza en agua o reacciona con agua. Por ejemplo, a 20 °C y con P_{HCl} = 1 atm, una disolución saturada de HCl(aq) es aproximadamente 20 M. Pero para preparar HCl 10 M no es necesario mantener P_{HCl} = 0,5 atm sobre la disolución, ni es P_{HCl} = 0,05 atm sobre HCl 1 M. Ni siquiera es posible detectar HCl(g) sobre HCl 1 M por su olor. La razón de no poder detectarlo es que el HCl se ioniza en disoluciones acuosas, y en disoluciones diluidas prácticamente no hay moléculas de HCl.

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La ley de Henry se aplica sólamente al equilibrio entre las moléculas de un gas y las mismas *moléculas* en disolución.

14.6 Presión de vapor de las disoluciones

La separación de unos compuestos de otros es una tarea a la que los químicos se enfrentan frecuentemente. Si los compuestos son líquidos volátiles, a menudo esta separación puede lograrse por *destilación*. Para comprender el proceso de la destilación, se necesita tener alguna información sobre las presiones de vapor de las disoluciones. Además, el conocimiento de las presiones de vapor de las disoluciones nos permite tratar otras propiedades importantes de la disolución, tales como puntos de ebullición, puntos de fusión, y presiones osmóticas.

Para simplificar la discusión, se considerarán sólo disoluciones que contienen dos componentes, un disolvente A y un soluto B. En la década de 1880 el químico francés F.M. Raoult encontró que un soluto disuelto *disminuye* la presión de vapor del disolvente. La **ley de Raoult** establece que la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente sobre

una disolución ideal, P_A, es el producto de la fracción molar del disolvente en la disolución, x_A, y la presión de vapor del disolvente puro a la temperatura dada, P_A°.

$$P_A = x_A P_A^\circ \tag{14.3}$$

La Ecuación (14.3) se refiere a la observación de Raoult de que un soluto disuelto disminuye la presión de vapor del disolvente porque, si $x_A + x_B = 1{,}00$, x_A debe ser menor que 1,00, y P_A debe ser menor que P_A°. Estrictamente hablando, la ley de Raoult se aplica sólo a disoluciones ideales y a todos los componentes volátiles de las disoluciones. Sin embargo, en disoluciones no ideales, la ley funciona razonablemente bien para el *disolvente* en disoluciones *diluidas*; por ejemplo, las disoluciones en las que $x_{\text{disolvente}} > 0{,}98$. Una discusión más detallada de la ley de Raoult requiere la noción de entropía, que se mencionó brevemente al final de la Sección 14.3. Sin embargo, mejor que intentar la explicación ahora, esperaremos hasta la Sección 20.3, después de haber hablado de la entropía.

EJEMPLO 14.6

Predicción de la presión de vapor de disoluciones ideales. Las presiones de vapor de benceno y tolueno puros a 25 °C son 95,1 y 28,4 mmHg, respectivamente. Se prepara una disolución en la que las fracciones molares de benceno y tolueno son ambas 0,500. ¿Cuáles son las presiones parciales del benceno y del tolueno sobre esta disolución? ¿Cuál es la presión de vapor total?

Solución

En la Figura 14.4 vimos que las disoluciones de benceno-tolueno son ideales. Es de esperar que la ley de Raoult se aplique a ambos componentes de la disolución.

$$P_{\text{benc}} = x_{\text{benc}} P^\circ_{\text{benc}} = 0{,}500 \times 95{,}1 \text{ mmHg} = 47{,}6 \text{ mmHg}$$
$$P_{\text{tol}} = x_{\text{tol}} P^\circ_{\text{benc}} = 0{,}500 \times 28{,}4 \text{ mmHg} = 14{,}2 \text{ mmHg}$$
$$P_{\text{total}} = P_{\text{benc}} + P_{\text{tol}} = 47{,}6 \text{ mmHg} + 14{,}2 \text{ mmHg} = 61{,}8 \text{ mmHg}$$

► Debido a que las fracciones molares de los dos componentes son ambas 0,500, la presión de vapor total es exactamente la media de las presiones de vapor de los dos componentes. Sin embargo, este es un caso muy especial.

Ejemplo práctico A: Las presiones de vapor de hexano y pentano puros a 25 °C son 149,1 mmHg y 508,5 mmHg, respectivamente. Si una disolución de hexano-pentano tiene una fracción molar de hexano de 0,750, ¿cuáles son las presiones de vapor de hexano y pentano sobre la disolución? ¿Cuál es la presión de vapor total?

Ejemplo práctico B: Calcule las presiones de vapor de benceno, C_6H_6, y tolueno, C_7H_8, y la presión total a 25 °C sobre una disolución con *masas* iguales de los dos líquidos. Utilice los datos de presión de vapor dados en el Ejemplo 14.6.

EJEMPLO 14.7

Cálculo de la composición del vapor en equilibrio con una disolución líquida. ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con la disolución benceno-tolueno del Ejemplo 14.6?

Solución

El cociente de cada presión parcial y la presión total es la fracción molar de ese componente en el vapor. (Esta es otra aplicación de la Ecuación 6.17.) La composición en fracción molar del vapor es

$$x_{\text{benc}} = \frac{P_{\text{benc}}}{P_{\text{total}}} = \frac{47{,}6 \text{ mmHg}}{61{,}8 \text{ mmHg}} = 0{,}770$$
$$x_{\text{tol}} = \frac{P_{\text{tol}}}{P_{\text{total}}} = \frac{14{,}2 \text{ mmHg}}{61{,}8 \text{ mmHg}} = 0{,}230$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con la disolución hexano-pentano descrita en el Ejemplo práctico 14.6A?

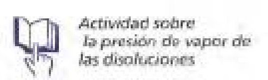
Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la composición del vapor en equilibrio con la disolución benceno-tolueno descrita en el Ejemplo práctico 14.6B?

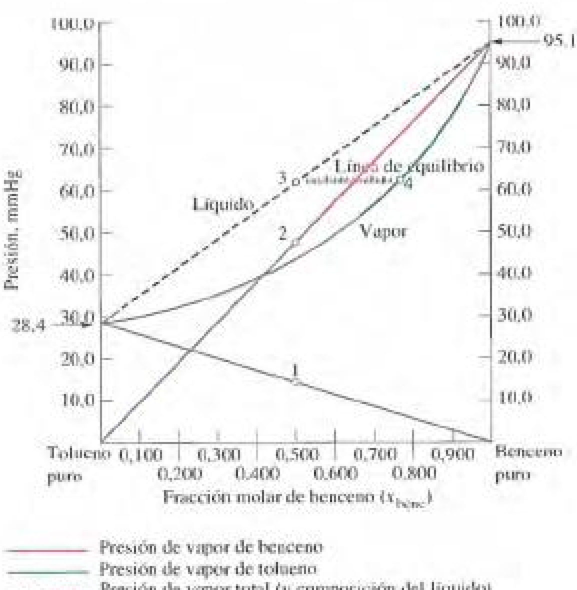
Equilibrio líquido-vapor. Disoluciones ideales

Los resultados de los Ejemplos 14.6 y 14.7, junto a datos semejantes para otras disoluciones benceno-tolueno, se han representado en la Figura 14.12. Esta figura consta de cuatro líneas, tres rectas y una curva, que cubren todo el intervalo de concentraciones.

La línea roja muestra cómo varía la presión de vapor del benceno con la composición de la disolución. Como el benceno obedece la ley de Raoult en las disoluciones benceno-tolueno, la línea roja tiene por ecuación $P_{benc} = x_{benc} P^{\circ}_{benc}$. La línea azul muestra cómo varía la presión de vapor del tolueno con la composición de la disolución e indica que el tolueno también obedece la ley de Raoult. La línea negra de trazos muestra cómo varía la presión de vapor *total* con la composición de la disolución. ¿Ha observado que cada valor de la presión representado por esta línea negra es igual a la suma de las presiones de las dos líneas rectas situadas debajo? El punto 3 representa la presión de vapor total (punto 1 + punto 2) de una disolución benceno-tolueno en la que $x_{benc} = 0,500$ (*véase* el Ejemplo 14.6).

Como se calculó en el Ejemplo 14.7, el vapor en equilibrio con una disolución en la que $x_{benc} = 0,500$ aún es más rico en benceno. El vapor tiene $x_{benc} = 0,770$ (punto 4). La línea que une los puntos 3 y 4 se denomina una *línea de equilibrio*. Imagine que establece una serie de líneas de equilibrio a través del intervalo de composición. Los extremos del vapor de estas líneas de equilibrio pueden unirse para formar la curva verde de la Figura 14.12. A partir de la situación relativa de las curvas de líquido y vapor puede verse que para disoluciones ideales de dos componentes, *la fase vapor es más rica que la fase líquida en el componente más volátil.*





▲ **FIGURA 14.12**
Equilibrio líquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 25 °C
En este diagrama, las presiones parciales y la presión de vapor total se representan en función de las composiciones del vapor y la disolución.

▶ **FIGURA 14.13**
Equilibrio líquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 1 atm
En este diagrama se representan los puntos de ebullición normal de las disoluciones en función de la composición del vapor y la disolución.

Destilación fraccionada

Vamos a ver de forma diferente un equilibrio líquido-vapor en mezclas de benceno-tolueno. En lugar de representar las presiones de vapor en función de las composiciones de la disolución y del vapor, vamos a representar la temperatura de ebullición normal, temperatura a la que la presión de vapor *total* de la disolución es igual a 1 atm. El gráfico resultante se muestra en la Figura 14.13. Este gráfico es útil para explicar la destilación fraccionada, un procedimiento de separación de líquidos volátiles de los que no lo son.

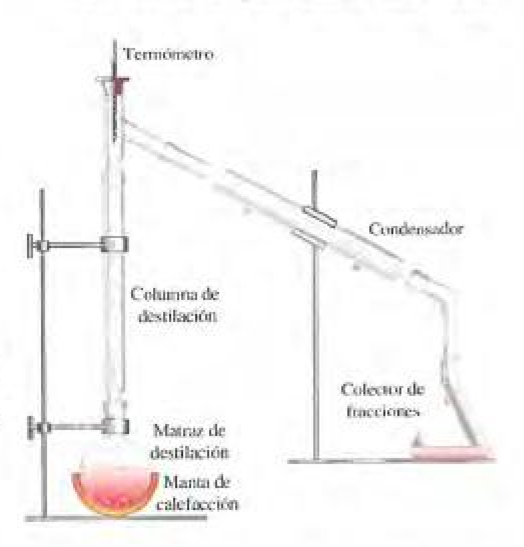
RECUERDE ▶
que la posición de las dos curvas en los diagramas de equilibrio líquido-vapor es de tal manera, que el vapor es más rico que el líquido, en el componente más volátil. El componente más volátil es el de presión de vapor más alta o punto de ebullición más bajo.

Observe que el gráfico empieza a una temperatura alta, —110,6 °C, el punto de ebullición del tolueno— y termina a una temperatura más baja, —80,0 °C, el punto de ebullición del benceno. Esta situación es la inversa de la Figura 14.12. Además, aquí la curva del vapor se encuentra por encima de la curva del líquido, no por debajo como en el caso de la Figura 14.12.

La Figura 14.13 indica que una disolución de benceno-tolueno con $x_{benc} = 0{,}30$ hierve a una temperatura de 98,6 °C y está en equilibrio con un vapor en el que $x_{benc} = 0{,}51$. Imagine que se extrae algo de ese vapor y se enfría hasta que condensa a líquido. Este nuevo líquido tendrá $x_{benc} = 0{,}51$ y representa la conclusión de la etapa 1 de la Figura 14.13. Ahora imagine que se repite el proceso, es decir, que se evapora la disolución con $x_{benc} = 0{,}51$ y condensa el vapor. El nuevo líquido al final de la etapa 2 tiene $x_{benc} = 0{,}71$. Repitiendo el ciclo, el vapor se hace progresivamente más rico en benceno. Como se muestra en la Figura 14.14, las disoluciones hirviendo en equilibrio con su vapor, pueden separarse en una larga columna denominada *columna de destilación fraccionada*, en la que las temperaturas de equilibrio se ordenan desde la más baja en la parte alta de la columna, hasta la más alta en la parte inferior. El componente más volátil de la disolución sale de la parte alta de la columna como un vapor que se condensa a líquido y se recoge. El componente menos volátil se concentra en el matraz, la parte más baja de la columna. La destilación fraccionada de una disolución de muchos componentes volátiles, como el petróleo, puede realizarse de forma que los componentes se retiran de la parte alta de la columna y se condensan, uno por uno.

Equilibrio líquido-vapor. Disoluciones no ideales

Para disoluciones no ideales el diagrama del equilibrio líquido-vapor no puede construirse de la forma sencilla ilustrada en la Figura 14.12. Por ejemplo, las presiones de vapor en disoluciones de acetona-cloroformo son *más bajas* que las predichas para disoluciones ideales y las temperaturas de ebullición son *más altas* de lo previsto. Por otra parte, en disoluciones de acetona-disulfuro de carbono las presiones de vapor son *más altas* que las predichas y los puntos de ebullición más bajos. En la Figura 14.5 se observó que las fuer-



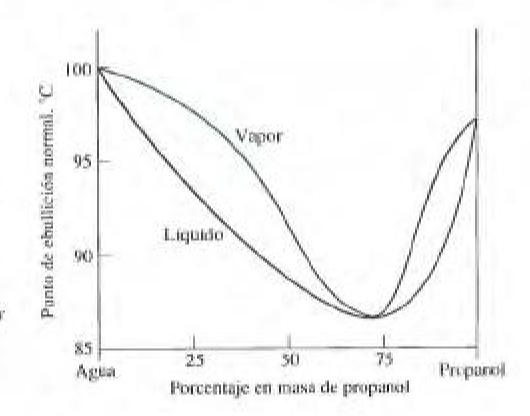
▶ FIGURA 14.14
Destilación fraccionada
La columna de fraccionamiento se rellena con cuentas de vidrio o bolas de acero inoxidable. Inicialmente, cuando el vapor sube desde el matraz y se encuentra estos objetos más fríos, condensa a líquido. Cuando las cuentas o bolas se calientan, el frente de equilibrio líquido-vapor sube progresivamente por la columna. En seguida, el equilibrio líquido-vapor se produce en toda la columna, pero cambiando continuamente la temperatura de equilibrio desde las regiones más calientes, en la parte inferior de la columna, a las más frías, en la parte superior. El vapor que sale de la parte superior de la columna condensa a líquido en el condensador de agua fría. La primera fracción recogida contiene el componente más volátil (punto de ebullición más bajo). Las fracciones posteriores son de líquidos menos volátiles. Los componentes menos volátiles (puntos de ebullición más altos) permanecen como residuo en el matraz de destilación.



▲ **La destilación fraccionada se utiliza en muchos procesos industriales**

zas de atracción entre moléculas diferentes son mayores que entre moléculas semejantes en mezclas de acetona-cloroformo. Es razonable esperar que los componentes en dichas disoluciones muestren una tendencia menor a evaporarse y tengan presiones de vapor menores que las predichas. Con disoluciones de acetona-disulfuro de carbono la situación es la inversa: las fuerzas de atracción entre moléculas diferentes son más débiles que entre moléculas semejantes. Esto conduce a tendencias mayores a la evaporación y a presiones de vapor más elevadas que las predichas por la ley de Raoult.

Si las desviaciones del comportamiento de disolución ideal son suficientemente grandes, algunas disoluciones pueden tener presiones de vapor que pasan a través de un máximo o un mínimo en los gráficos de presión de vapor-composición. Al mismo tiempo, sus puntos de ebullición pasan por un mínimo o un máximo en los gráficos de puntos de ebullición-composición. Las disoluciones correspondientes a estos máximos o mínimos hierven a una temperatura constante y producen un vapor que tiene la *misma* composición que el líquido. Estas disoluciones se denominan **azeótropos.** El diagrama de puntos de ebullición de un azeótropo de punto de ebullición mínimo se ilustra en la Figura 14.15.



▶ FIGURA 14.15
Un azeótropo de punto de ebullición mínimo
Una disolución de propanol en agua, que tiene 71,69 por ciento de $CH_3CH_2CH_2OH$, en masa, es un azeótropo, y tiene un punto de ebullición más bajo que cualquier otra disolución de estos dos componentes. En la destilación fraccionada, las disoluciones que tienen *menos de* 71,69 por ciento alcohol, conducen al azeótropo y agua como productos finales. Las disoluciones con *más de* 71,69 por ciento de alcohol producen el azeótropo y el alcohol. En los dos casos, el azeótropo se recoge en el condensador (*véase* la Figura 14.14), y el otro componente permanece en el matraz.

Uno de los azeótropos más conocidos es la disolución de 96.0 por ciento, en masa, de etanol (C_2H_5OH) y 4.0 por ciento de agua y que tiene un punto de ebullición de 78,174 °C. El etanol puro tiene un punto de ebullición de 78,3 °C. Las disoluciones de etanol-agua pueden destilarse para producir el azeótropo, pero el agua restante no puede eliminarse por destilación ordinaria. Como consecuencia de ello, la mayor parte del etanol utilizado en el laboratorio o en la industria tiene únicamente 96,0 por ciento de C_2H_5OH. Para obtener C_2H_5OH absoluto o del 100 por cien, se necesitan procedimientos especiales.

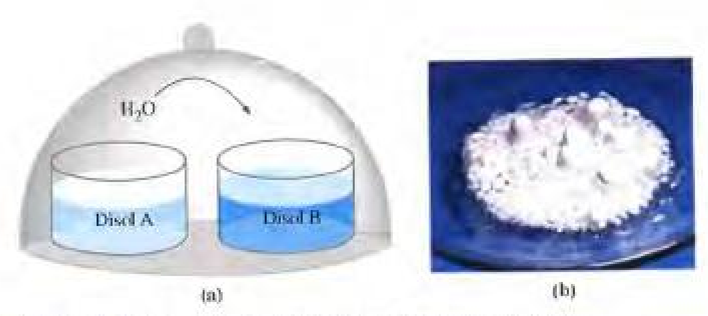
14.7 Presión osmótica

Hasta este momento se han destacado las disoluciones que contienen un disolvente volátil y un soluto volátil. Otro tipo común de disolución es el que tiene un disolvente volátil, tal como agua, pero un soluto o solutos *no volátiles*, tales como glucosa, sacarosa, o urea. La ley de Raoult es aplicable todavía al disolvente en dichas disoluciones, la presión de vapor del disolvente disminuye.

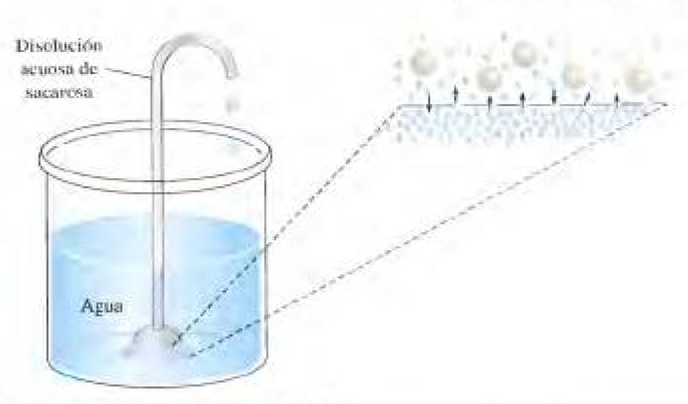
En la Figura 14.16a se representan dos disoluciones acuosas, denominadas A y B, de un soluto no volátil dentro del mismo recinto. La flecha curvada indica que el agua se evapora desde A y se condensa en B. ¿Cuál es la fuerza conductora de este hecho? Debe ser que la presión de vapor del H_2O sobre A es mayor que sobre B. La disolución A es más diluida; tiene una fracción molar mayor de H_2O. ¿Cuánto durará esta transferencia continua de agua? La disolución A se concentra más según pierde agua y la disolución B se hace más diluida a medida que gana agua. Cuando la fracción molar de H_2O sea la misma en ambas disoluciones, la transferencia neta de agua se detiene.

Un fenómeno parecido tiene lugar cuando el $CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$ se expone al aire (*véase* la Figura 14.16b). El vapor de agua del aire se condensa sobre el sólido, y el sólido empieza a disolverse, un fenómeno conocido como *delicuescencia*. Para que un sólido experimente delicuescencia, la presión parcial de vapor del agua en el aire debe ser mayor que la presión de vapor del agua sobre una disolución acuosa saturada del sólido. Esta condición la satisfacen a menudo algunos sólidos bajo condiciones de una humedad relativa adecuada. La delicuescencia del $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ tiene lugar cuando la humedad relativa excede de 32 por ciento. (La humedad relativa se describió en la Sección 8.1.)

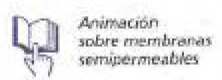
Como en el caso que se acaba de describir, la Figura 14.17 ilustra también el flujo de moléculas de disolvente. Sin embargo, aquí el flujo no es a través de la fase vapor. Una



▲ **FIGURA 14.16 Observación de la dirección del flujo del vapor de agua**
(a) El agua pasa en forma de vapor, de la disolución más diluida (mayor fracción molar de H_2O) a la disolución más concentrada.
(b) El vapor de agua en el aire condensa sobre el cloruro de calcio hexahidratado sólido, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. El agua líquida disuelve algo del sólido. El resultado eventual puede ser una disolución no saturada.



▲ FIGURA 14.17 **Descripción de la ósmosis**
Las moléculas de agua pasan a través de los poros de la membrana y producen una presión dentro del tubo que hace que la disolución suba y salga hacia fuera. Después de un cierto tiempo, la disolución dentro del tubo se hace más diluida y el agua pura de fuera se convierte en una disolución de sacarosa. El flujo de líquido se para cuando la composición de las disoluciones separadas por la membrana han llegado a ser casi iguales. ¿Puede ver la semejanza entre este fenómeno y el que se describe en la Figura 14.16a? La única diferencia es que aquí el agua permanece en la fase líquida durante todo el tiempo.



▶ Las membranas semipermeables son materiales, tales como vejigas de cerdo, pergamino o celofán, que contienen poros submicroscópicos. Los poros permiten el paso a las moléculas de disolvente pero no a las del soluto.

▶ La modificación necesaria para aplicar la Ecuación (14.4) a disoluciones de electrolitos se trata en la Sección 14.9.

disolución acuosa de sacarosa (azúcar) en un largo tubo de vidrio se separa de agua pura mediante una membrana semipermeable (sólamente permeable al agua). Las moléculas de agua pueden pasar a través de la membrana en ambas direcciones, y lo hacen. Pero debido a que la concentración de moléculas de agua es *mayor* en el agua pura que en la disolución, hay un flujo neto desde el agua pura hasta la disolución. Este flujo neto, denominado **ósmosis**, es la razón por la que la disolución asciende por el tubo. Cuanto más concentrada es la disolución, mayor es el ascenso de la disolución.

Aplicando una presión a la disolución de sacarosa disminuye el flujo neto de agua a través de la membrana hasta la disolución. Con una presión suficientemente elevada, el flujo neto interno de agua puede detenerse totalmente. La presión necesaria para detener el flujo osmótico se denomina **presión osmótica** de la disolución. Para una disolución de sacarosa del 20 por ciento, esta presión es aproximadamente de 15 atm. La magnitud de la presión osmótica depende únicamente del *número* de partículas de soluto por unidad de volumen de la disolución. No depende de la naturaleza del soluto. Las propiedades de esta clase, cuyos valores dependen únicamente de la concentración de partículas de soluto en la disolución y *no* del tipo de soluto, se denominan **propiedades coligativas**. La siguiente ecuación funciona bastante bien para calcular presiones osmóticas de disoluciones *diluidas* de no electrolitos. La presión osmótica se representa por el símbolo π; R es la constante de los gases (0,08206 atm L mol^{-1} K^{-1}); y T es temperatura Kelvin. El término n representa la cantidad de soluto, en moles, y V es el volumen, en litros, de disolución. Observe que esta ecuación es semejante a la ecuación para la ley de los gases ideales. Sin embargo, en este caso es conveniente reordenar términos para obtener la Ecuación (14.4). Entonces, la relación n/V es la *molaridad* de la disolución, representada por el símbolo M.

$$\pi V = nRT$$
$$\pi = \frac{n}{V}RT = \mathrm{M} \times RT \qquad (14.4)$$

EJEMPLO 14.8

Cálculo de la presión osmótica. ¿Cuál es la presión osmótica a 25 °C de una disolución de $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa) 0,0010 M?

Solución

Solamente se precisa sustituir los datos en la Ecuación (14.4).

$$\pi = \frac{0{,}0010 \text{ mol} \times 0{,}08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ L}}$$

$$\pi = 0{,}024 \text{ atm (18 mmHg)}$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la presión osmótica a 25 °C de una disolución acuosa que contiene 1,50 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en 125 mL de disolución?

Ejemplo práctico B: ¿Qué masa de urea $[CO(NH_2)_2]$ debe disolverse en 225 mL de agua para obtener una disolución con una presión osmótica de 0,015 atm a 25 °C?

La diferencia de presión de 18 mmHg que se calculó en el Ejemplo 14.8 es fácil de medir. Corresponde a una altura de disolución alrededor de 25 cm. Esto significa que se puede utilizar fácilmente la medida de la presión osmótica para la determinación de masas molares cuando se trata de disoluciones muy diluidas o solutos con masas molares elevadas (o ambas). El Ejemplo 14.9 muestra cómo pueden utilizarse las medidas de presión osmótica para calcular la masa molar.

EJEMPLO 14.9

Determinación de una masa molar a partir de medidas de presión osmótica. Se prepara una muestra de 50,00 mL de una disolución acuosa que contiene 1,08 g de seroalbúmina humana, una proteína del plasma sanguíneo. La disolución tiene una presión osmótica de 5,85 mmHg a 298 K. ¿Cuál es la masa molar de la albúmina?

Solución

Primero es necesario expresar la presión osmótica en atmósferas.

$$\pi = 5{,}85 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 7{,}70 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

Ahora se puede modificar ligeramente la Ecuación (14.4), sustituyendo el número de moles de soluto (n) por la masa del soluto (m) dividida por la masa molar (M), y se resuelve la ecuación para (M).

$$\pi = \frac{(m/M)\,RT}{V} \qquad \text{y} \qquad M = \frac{mRT}{\pi V}$$

$$M = \frac{1{,}08 \text{ g} \times 0{,}08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{7{,}70 \times 10^{-3} \text{ atm} \times 0{,}0500 \text{ L}} = 6{,}86 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$

Ejemplo práctico A: La creatinina es un producto del metabolismo del nitrógeno y puede utilizarse para proporcionar una indicación de la función renal. Una muestra de 4,04 g de creatinina se disuelve en agua suficiente para obtener 100,0 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es 8,73 mmHg a 298 K. ¿Cuál es la masa molar de la creatinina?

Ejemplo práctico B: ¿Cuál debe ser la presión osmótica a 37,0 °C en una disolución acuosa que contiene 2,12 g de seroalbúmina humana en 75,00 mL? Utilice la masa molar obtenida en el Ejemplo 14.9.

Aplicaciones prácticas

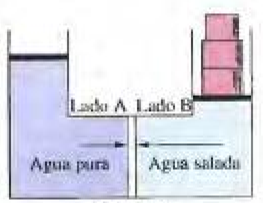
Algunos de los mejores ejemplos de ósmosis están asociados con organismos vivos. Por ejemplo, los glóbulos rojos de la sangre o hematíes. Si se colocan los glóbulos rojos en agua



▲ Un glóbulo rojo (arriba) y un glóbulo rojo en una disolución hipertónica (centro).

pura, las células se dilatan y en ocasiones estallan como consecuencia del agua que penetra en ellos por ósmosis. La presión osmótica asociada al fluido que hay dentro de la célula es equivalente a la de una disolución de NaCl(aq) 0,92 por ciento (masa/volumen). Así, si se coloca una célula en una disolución de cloruro de sodio (salina) de esta concentración, no se producirá un flujo neto de agua a través de las paredes de la célula y la célula permanecerá estable. Una disolución con estas características se dice que es *isotónica*. Si se colocan células en una disolución de concentración mayor que 0,92 por ciento de NaCl, el agua fluye fuera de las células y las células se contraen. La disolución es *hipertónica*. Si la concentración de NaCl es menor que 0,92 por ciento, es una disolución *hipotónica*, el agua entra dentro de las células. Los fluidos que se inyectan vía intravenosa en pacientes para combatir la deshidratación o para suministrar nutrientes deben ajustarse de manera que sean isotónicos con la sangre. La presión osmótica de los fluidos debe ser la misma que la de una disolución de NaCl 0,92 por ciento (masa/volumen).

Una aplicación reciente de la ósmosis ilustra la definición de la presión osmótica. En el dispositivo mostrado en la Figura 14.18, suponga que en el lado derecho (lado B) se aplica una presión que sea menor que la presión osmótica del agua salina. El flujo neto de moléculas de agua a través de la membrana será desde el lado A al lado B. Este es el proceso de ósmosis. Si se aplica una presión mayor que la presión osmótica en el lado B, se puede producir un flujo neto de agua en la dirección *inversa*, desde el agua salina hacia el agua pura. Esta es la situación conocida como **ósmosis inversa**. La ósmosis inversa puede utilizarse para la *desalinización* del agua de mar, para proporcionar agua potable en situaciones de emergencia o como una fuente efectiva de agua urbana. Otra aplicación de la ósmosis inversa es la eliminación de sustancias disueltas en las aguas residuales industriales o urbanas antes de arrojarlas al medio ambiente.



▲ **FIGURA 14.18**
Desalinización del agua de mar por ósmosis inversa
La membrana es permeable para el agua pero no para los iones. El flujo normal de agua es desde el lado A al lado B. Si se ejerce una presión sobre el lado B que supera la presión osmótica del agua salada, se produce un flujo neto de agua en la dirección *opuesta*, desde el agua salada al agua pura. La longitud de las flechas representa la magnitud del flujo de las moléculas de agua en cada dirección.

14.8 Descenso del punto de congelación y elevación del punto de ebullición de las disoluciones de no electrolito

En la Sección 14.6 se examinó el descenso de la presión de vapor de un disolvente producido por un soluto disuelto. El descenso de la presión de vapor no se mide tan frecuentemente como algunas propiedades directamente relacionadas con él. Para ayudar en esta exposición, haremos referencia a la Figura 14.19. Las curvas azules representan las curvas de la presión de vapor, de la fusión, y de la sublimación en el diagrama de fases para un disolvente puro. Las curvas rojas representan las curvas de la presión de vapor y de la fusión del disolvente en una disolución. En color morado se muestra la curva de sublimación para el disolvente sólido, que se congela a partir de la disolución. En la Figura 14.19 hay dos suposiciones implícitas. Una es que el soluto no es volátil, y la otra es que el sólido que se congela a partir de la disolución es el disolvente puro. Para muchas mezclas estas condiciones se satisfacen fácilmente.*

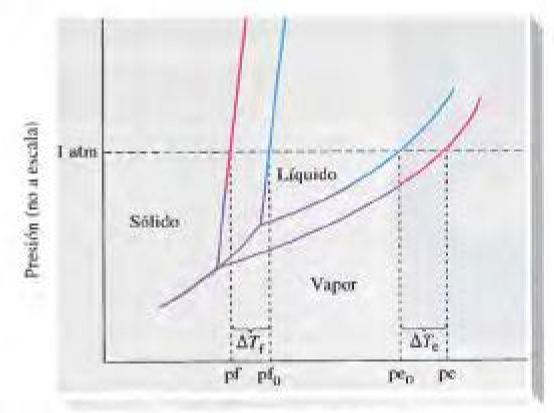
La curva de la presión de vapor de la disolución (en rojo) corta a la curva de sublimación a una temperatura menor que la del disolvente puro. La curva de fusión sólido-líquido, debido a que se inicia en la intersección de las curvas de sublimación y de presión de vapor, está desplazada también a temperaturas más bajas. Ahora recuerde cómo se establecen los puntos de fusión y los puntos de ebullición normales en un diagrama de fases. Son las temperaturas a las que una línea a $P = 1$ atm corta a las curvas de fusión y de presión de vapor, respectivamente. En la Figura 14.19 se han señalado cuatro puntos de corte, los puntos de congelación y los puntos de ebullición del disolvente puro y del disolvente en una disolución. El punto de congelación del disolvente en la disolución *disminuye*, y el punto de ebullición se *eleva*.

La medida en que el punto de congelación disminuye o el punto de ebullición aumenta es proporcional a la fracción molar del soluto, igual que la disminución de la presión de vapor. En disoluciones *diluidas* la fracción molar del soluto es proporcional a su molalidad, de manera que puede escribirse

* La ecuación (14.5) para el descenso del punto de congelación se aplica incluso cuando el soluto es volátil.



▲ Una pequeña unidad de ósmosis inversa para desalinizar agua de mar.



▲ **FIGURA 14.19 Descenso de la presión de vapor por un soluto no volátil**
El punto de fusión normal y el punto de ebullición normal del disolvente puro son pf_0 y pe_0, respectivamente. Los puntos correspondientes en la disolución son pf y pe. Se señalan el descenso del punto de fusión, ΔT_f, y la elevación del punto de ebullición, ΔT_e. Debido a que se supone que el soluto no es soluble en el disolvente sólido, la curva de sublimación del disolvente no se ve afectada por la presencia de soluto en la fase líquida de la disolución. Es decir, esta curva es la misma para los dos diagramas de fase.



Actividad sobre los no electrolitos, elevación del punto debullición

$$\Delta T_f = -K_f \times m \quad (14.5)$$

$$\Delta T_e = K_e \times m \quad (14.6)$$

RECUERDE ▶ que el descenso del punto de congelación (ΔT_f) se define como $T - T_f$, donde T es el punto de congelación de la disolución y T_f el punto de congelación del disolvente puro, y de forma similar, la elevación del punto de ebullición (ΔT_e) se define como $T - T_e$, donde T_e es el punto de ebullición del disolvente puro. Así, es evidente la necesidad del signo negativo en la Ecuación 14.5.

En estas ecuaciones ΔT_f e ΔT_e son el descenso del punto de fusión y el aumento del punto de ebullición, respectivamente; m es la molalidad del soluto; y K_f y K_e son las constantes de proporcionalidad. El valor de K_f depende del punto de fusión, de la entalpía de fusión y de la masa molar del disolvente. El valor de K_e depende del punto de ebullición, entalpía de vaporización y masa molar del disolvente. Las unidades de K_f y K_e son °C m^{-1}, y puede considerarse que sus valores representan el descenso del punto de fusión y la elevación del punto de ebullición para una disolución 1 m. Sin embargo, en la práctica, las Ecuaciones (14.5) y (14.6) fallan con frecuencia para disoluciones con concentraciones alrededor de 1 m. La Tabla 14.2 incluye algunos valores de K_f y K_e.

TABLA 14.2 Constantes del descenso del punto de fusión y elevación del punto de ebullición

Disolvente	K_f	K_e
Ácido acético	3,90	3,07
Benceno	5,12	2,53
Nitrobenceno	8,1	5,24
Fenol	7,27	3,56
Agua	1,86	0,512

Valores correspondientes a los descensos del punto de fusión y elevaciones del punto de ebullición en grados Celsius debidos a 1 mol de partículas de soluto disueltas en 1 kg de disolvente en una disolución ideal. Unidades: °C kg disolvente (mol soluto)$^{-1}$ o °C m^{-1}.

Históricamente, los químicos han utilizado el conjunto de propiedades coligativas, disminución de la presión de vapor, descenso del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, y la presión osmótica, para cálculos de masas moleculares. En el Ejemplo 14.9 se demostró cómo se hacía este cálculo utilizando presiones osmóticas. El Ejemplo 14.10 muestra cómo el descenso del punto de congelación puede utilizarse para calcular una masa molar y, con información adicional, una fórmula molecular. Para ayudar a comprender cómo se hace esto, se presenta un procedimiento de tres etapas en forma de respuestas a tres cuestiones separadas. En otros casos, debe estar dispuesto a desarrollar su propio procedimiento en etapas.

EJEMPLO 14.10

Determinación de una fórmula molecular a partir de datos de puntos de congelación. La nicotina, extraída a partir de las hojas de tabaco, es un líquido completamente miscible con agua a temperaturas inferiores a 60 °C. **(a)** ¿Cuál es la *molalidad* de la nicotina en una disolución acuosa que empieza a congelar a −0,450 °C? **(b)** Si la disolución se obtiene disolviendo 1,921 g de nicotina en 48,92 g de H_2O, ¿cuál debe ser la masa molar de la nicotina? **(c)** El análisis de los productos de la combustión muestra que la nicotina contiene 74,03 por ciento de C; 8,70 por ciento de H; y 17,27 por ciento de N, en masa. ¿Cuál es la fórmula molecular de la nicotina?

Solución

(a) Se puede calcular la molalidad de la nicotina utilizando la Ecuación (14.5) con el valor de K_f para el agua incluido en la Tabla 14.2. Observe que $T_f = -0{,}450$ °C, y que $\Delta T_f = -0{,}450$ °C − 0,000 °C = −0,450 °C.

$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_f}{-K_f} = \frac{-0{,}450\ °\text{C}}{-1{,}86\ °\text{C m}^{-1}} = 0{,}242\ \text{m}$$

(b) Ahora puede utilizarse la definición de molalidad, pero con una molalidad conocida (0,242 *m*) y una masa molar del soluto desconocida (*M*). El número de moles de soluto es simplemente 1,921 g/*M*.

$$\text{molalidad} = \frac{1{,}921\ \text{g}\ M^{-1}}{0{,}04892\ \text{kg agua}} = \frac{0{,}242\ \text{mol}}{\text{kg agua}}$$

$$M = \frac{1{,}921\ \text{g}}{(0{,}04892 \times 0{,}242)\ \text{mol}} = 162\ \text{g/mol}$$

(c) Para establecer la fórmula empírica de la nicotina es necesario utilizar el método del Ejemplo 3.5. Este cálculo se deja como un ejercicio a realizar. El resultado que debe obtener es C_5H_7N. La masa fórmula basada en esta fórmula empírica es 81 u. La masa molecular obtenida a partir de la masa molar en la parte (b) es exactamente dos veces este valor, 162 u. La fórmula molecular es dos veces C_5H_7N, es decir $C_{10}H_{14}N_2$.

Ejemplo práctico A: La vitamina B_2, riboflavina, es soluble en agua. Si se disuelven 0,833 g de riboflavina en 18,1 g de H_2O, la disolución resultante tiene un punto de congelación de −0,227 °C. **(a)** ¿Cuál es la molalidad de la disolución? **(b)** ¿Cuál es la masa molar de la riboflavina? **(c)** ¿Cuál es la fórmula molecular de la riboflavina si el análisis de los productos de la combustión muestra que contiene 54,25 por ciento de C; 5,36 por ciento de H; 25,51 por ciento de O; y 14,89 por ciento de N?

Ejemplo práctico B: Una disolución acuosa 0,205 *m* de urea [$CO(NH_2)_2$] se encuentra que hierve a 100,025 °C. La presión barométrica ¿es superior o inferior a 760,0 mmHg?

(*Sugerencia:* ¿a qué temperatura predeciría que empieza a hervir la disolución si la presión atmosférica fuera de 760,0 mmHg?)

La modificación necesaria para aplicar estas ecuaciones a disoluciones de electrolitos se discute en la Sección 14.9. ▶

El cálculo de la masa molar por descenso del punto de congelación o aumento del punto de ebullición tiene sus limitaciones. Primero, las Ecuaciones (14.5) y (14.6) se aplican únicamente a disoluciones diluidas de no electrolitos, normalmente con concentra-

ciones mucho menores de 1 *m*. Esto requiere utilizar termómetros especiales, de manera que puedan medirse temperaturas con gran precisión, del orden de ±0,001 °C. Debido a que los puntos de ebullición dependen de la presión barométrica, las medidas precisas requieren que la presión se mantenga constante. Como consecuencia, el aumento del punto de ebullición no se utiliza demasiado. La precisión del método del descenso del punto de congelación puede mejorarse utilizando un disolvente con un valor mayor de K_f que el agua. Por ejemplo, para el ciclohexano $K_f = 20{,}0\ ^\circ C\ m^{-1}$ y para el alcanfor $K_f = 37{,}7\ ^\circ C\ m^{-1}$.

Aplicaciones prácticas

El anticongelante de automóvil típico es el etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$. Es una buena idea introducir siempre la mezcla de etilenglicol-agua en el sistema de refrigeración para proporcionar protección en cualquier situación atmosférica. En verano el etilenglicol ayuda a la elevación del punto de ebullición del agua y a prevenir la ebullición en el sistema de refrigeración.



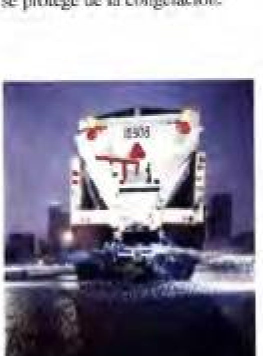
▲ El agua rociada sobre un cítrico desprende su calor de fusión al congelarse en una capa de hielo que actúa como un aislante térmico. Durante un cierto tiempo, la temperatura permanece a 0 °C. El jugo de la fruta, que tiene un punto de congelación por debajo de 0 °C, se protege de la congelación.



▲ Un anticongelante típico para quitar el hielo a las alas de los aviones es el propilenglicol, $CH_3CHOHCH_2OH$ diluido con agua y dispersado en caliente y a alta presión.

Los productores de cítricos enfrentados a una amenaza conocida de helada saben que deben tomar medidas preventivas sólamente si las temperaturas descienden por debajo de 0 °C en varios grados. El jugo de la fruta lleva en disolución suficientes solutos para rebajar el punto de congelación en uno o dos grados. Los productores saben también que deben proteger los limones antes que las naranjas debido a que las limones tienen una concentración menor de solutos disueltos (azúcares) que las naranjas.

Pueden utilizarse sales como NaCl para preparar una *mezcla frigorífica*, una mezcla utilizada para enfriar o congelar algo. Un ejemplo es la mezcla de hielo y NaCl(s) utilizada para congelar el helado en una preparación casera. La mezcla tiene un punto de fusión mucho menor que el hielo puro. Puesto que la mezcla frigorífica está a una temperatura bastante menor de 0 °C, es fácil congelar la mezcla de azúcar y leche con la que se fabrica el helado. El NaCl es útil también para eliminar el hielo en las carreteras. Es eficaz en la fusión del hielo a temperaturas tan bajas como −21 °C (−6 °F). Este es el punto de congelación más bajo de una disolución de NaCl(aq).



▲ Disminuyendo el punto de congelación del agua en las carreteras.

14.9 Disoluciones de electrolitos

Nuestro estudio de las conductividades eléctricas de las disoluciones en la Sección 5.1 supuso retroceder al trabajo realizado por el químico sueco Svante Arrhenius para su te-

sis doctoral (1883). La opinión predominante en ese momento era que los iones se forman sólo por el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, Arrhenius llegó a la conclusión de que en algunos casos los iones existen en una sustancia sólida y llegan a disociarse unos de otros cuando el sólido se disuelve en agua. Este es el caso del NaCl, por ejemplo. En otros casos, como el HCl, los iones no existen en la sustancia pero se



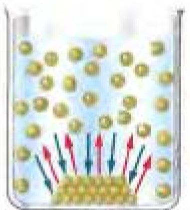
¿Está preguntándose...?

¿Existe una interpretación molecular para la disminución del punto de congelación de un disolvente por un soluto?

Cuando coexisten las fases sólida y líquida de una sustancia pura a una temperatura determinada, ocurren dos procesos. Primero, las moléculas de líquido que chocan con el sólido, a veces son capturadas y añadidas a la fase sólida. Al mismo tiempo, las moléculas en la superficie del sólido, en ocasiones son despedidas y entran en la fase líquida. Hay un estado de equilibrio dinámico en el que, en cualquier momento, el número de moléculas que dejan la superficie del sólido coincide con el número de moléculas que entran al sólido desde la fase líquida. No hay cambio neto incluso aunque las moléculas individuales continúen moviéndose entre las fases.

Ahora, imagine que se añade un soluto al líquido que coexiste con su fase sólida. En la disolución que se forma sobre la fase sólida, las moléculas de soluto sustituyen a algunas moléculas de disolvente y, como consecuencia, un volumen determinado de disolución contiene un número más pequeño de moléculas de disolvente que el mismo volumen de disolvente puro. El equilibrio dinámico entre el disolvente líquido y sólido que existió en el disolvente puro se rompe porque un menor número de moléculas de disolvente en el líquido puede alcanzar la superficie del sólido en un tiempo determinado. La velocidad con que las moléculas dejan la fase líquida se reduce y ya no se iguala a la velocidad con que las moléculas dejan la fase sólida pura. Sin embargo, al enfriarse la disolución, se restablece el equilibrio dinámico porque simultáneamente se reduce el número de moléculas que tienen suficiente energía para salir de la superficie del sólido y aumenta el número de moléculas en la fase líquida con energía cinética suficientemente pequeña para ser capturadas por el sólido. La temperatura de equilibrio rebajada corresponde al descenso del punto de congelación.

Aunque esta interpretación cinético-molecular del descenso del punto de congelación es atractiva, el fenómeno se describe mejor mediante el concepto termodinámico de entropía, que se introducirá en el Capítulo 20.



Equilibrio en el punto de congelación del disolvente



Equilibrio interrumpido por la adición de soluto al disolvente



Equilibrio restablecido a una temperatura más baja

▲ Visualización molecular del descenso del punto de congelación. La adición de soluto al disolvente líquido no cambia la velocidad de escape de las moléculas desde la fase sólida pero disminuye la velocidad a la que las moléculas de disolvente pueden entrar en la fase sólida. El equilibrio dinámico entre el disolvente sólido y líquido se altera y sólo puede restablecerse a una temperatura más baja.



▲ **Svante Arrhenius (1859-1927)**
En la época en que Arrhenius ganó el premio Nobel de química, sus aportaciones se describieron así: "los químicos no las reconocen como química, ni los físicos como física. De hecho constituyen un puente entre ambas disciplinas." El campo de la química física tuvo sus orígenes en el trabajo de Arrhenius.

forman cuando se disuelve en agua. En cualquier caso, la electricidad no es necesaria para producir iones.

Si bien Arrhenius desarrolló su teoría de la disociación electrolítica para explicar las conductividades eléctricas de las disoluciones, fue capaz de aplicarla más ampliamente. Uno de sus primeros éxitos fue la explicación de ciertos valores anómalos de las propiedades coligativas señalados por el químico holandés Jacobus van't Hoff (1852-1911).

Propiedades coligativas anómalas

Ciertos solutos producen un efecto mayor que el esperado sobre las propiedades coligativas. Por ejemplo, considere una disolución acuosa 0,0100 *m*. La disminución del punto de congelación prevista para esta disolución es

$$\Delta T_f = -K_f \times m = -1{,}86\ ^\circ\mathrm{C}\ m^{-1} \times 0{,}0100\ m = -0{,}0186\ ^\circ\mathrm{C}$$

Se espera que la disolución tenga un punto de congelación de −0,0186 °C. Si la disolución 0,0100 *m* es de urea, el punto de congelación medido es precisamente alrededor de −0,0186 °C. Sin embargo, si la disolución 0,0100 *m* es de NaCl, el punto de congelación medido es aproximadamente −0,0361 °C.

Van't Hoff definió el factor *i* como la razón entre el valor medido de una propiedad coligativa y el valor esperado si el soluto fuera un no electrolito. Para NaCl 0,0100 *m*,

$$i = \frac{\Delta T_f \text{ medido}}{\Delta T_f \text{ esperado}} = \frac{-0{,}0361\ ^\circ\mathrm{C}}{-1{,}86\ ^\circ\mathrm{C}\ m^{-1} \times 0{,}0100\ m} = 1{,}94$$

▶ La razón por la que el valor de *i* obtenido experimentalmente para NaCl 0,0100 *m* es 1,94 en lugar de 2 se comenta más adelante en esta sección.

La teoría de la disociación electrolítica de Arrhenius nos permite explicar los valores diferentes del factor *i* de Van't Hoff para diferentes solutos. Para solutos como urea, glicerina y sacarosa (todos no electrolitos), $i = 1$. Para un electrolito fuerte como el NaCl, que produce *dos* moles de iones en disolución por mol de soluto disuelto, debe esperarse que el efecto sobre el descenso del punto de congelación sea dos veces mayor que para un no electrolito. Debe esperarse que $i = 2$. Análogamente, para $MgCl_2$ nuestra expectativa debe ser que $i = 3$. Para el ácido débil $HC_2H_3O_2$ (ácido acético), que está sólo ligeramente ionizado en disolución acuosa, se espera que *i* sea un poco mayor que 1 pero no aproximadamente igual a 2.



Actividad sobre electrolitos, elevación del punto de ebullición

Este tratamiento sugiere que las Ecuaciones (14.4), (14.5) y (14.6) deben volver a escribirse todas en la forma

$$\pi = i \times \mathrm{M} \times RT$$

$$\Delta T_f = -i \times K_f \times m$$

$$\Delta T_b = i \times K_b \times m$$

Si estas ecuaciones se utilizan para no electrolitos, simplemente sustituya $i = 1$. Para electrolitos fuertes, prediga un valor para *i*, como se sugiere en el Ejemplo 14.11.

▶ Como el valor de *i* para Mg_2Cl no es exactamente 3, no se pueden dar más de una o dos cifras significativas en la respuesta.

EJEMPLO 14.11

Predicción de las propiedades coligativas para disoluciones de electrolitos. Prediga el punto de congelación de la disolución acuosa de $MgCl_2$ 0,00145 *m*.

Solución

Primero calcule el valor de *i* para $MgCl_2$. Esto se puede hacer escribiendo una ecuación para representar la disociación de $MgCl_2(s)$.

$$MgCl_2(s) \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq)$$

Debido a que se obtienen *tres* moles de iones por mol disuelto de unidades fórmula, se espera el valor $i = 3$.

Ahora utilice la expresión

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= -i \times K_f \times m \\ &= -3 \times 1{,}86\ ^\circ\text{C}\ m^{-1} \times 0{,}00145\ m \\ &= -0{,}0081\ ^\circ\text{C}\end{aligned}$$

El punto de congelación previsto está 0,0081 °C por debajo del punto normal de congelación del agua, es decir, el punto de congelación es de −0,0081 °C.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál debe ser la presión osmótica de una disolución de $MgCl_2$ 0,0530 M a 25 °C?

Ejemplo práctico B: Se desea preparar una disolución acuosa que tenga un punto de congelación de −0,100 °C. ¿Cuántos mililitros de disolución de HCl 12,0 M deben utilizarse para preparar 250,0 mL de dicha disolución?

(*Sugerencia:* observe que en una disolución acuosa *diluida*, los valores de la molalidad y la molaridad son prácticamente idénticos.)

Atracciones interiónicas

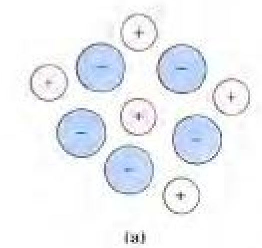
A pesar de sus éxitos iniciales, las deficiencias de la teoría de Arrhenius fueron también evidentes en poco tiempo. Las conductividades eléctricas de disoluciones concentradas de electrolitos fuertes no son tan elevadas como se esperaba, y los valores del factor i de Van't Hoff dependen de las concentraciones de la disolución, como se muestra en la Tabla 14.3. Si los electrolitos fuertes estuviesen totalmente en forma iónica en disolución acuosa, debería esperarse que $i = 2$ para NaCl, $i = 3$ para $MgCl_2$, y así sucesivamente, prescindiendo de la concentración de la disolución.



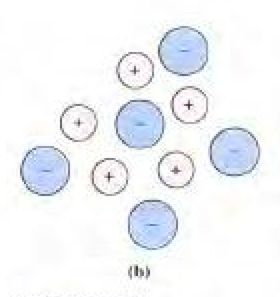
TABLA 14.3 Variación del factor *i* de Van't Hoff con la molalidad de la disolución

	Molalidad, *m*					
Soluto	**1,0**	**0,10**	**0,010**	**0,0010**	...	**Dil inf***
NaCl	1,81	1,87	1,94	1,97	...	2
$MgSO_4$	1,09	1,21	1,53	1,82	...	2
$Pb(NO_3)_2$	1,31	2,13	2,63	2,89	...	3

* Los valores límite: $i = 2$, 2 y 3 se alcanzan cuando la disolución es infinitamente diluida. Observe que un soluto cuyos iones tienen una única carga (por ejemplo NaCl) se acerca a su valor límite más rápidamente que un soluto cuyos iones llevan cargas mayores. Las atracciones entre iones son mayores en solutos con iones de mayor carga.



(a)



(b)

▲ **FIGURA 14.20**
Atracciones interiónicas en disolución acuosa
(a) Un ion positivo en disolución acuosa está rodeado por una capa de iones negativos. **(b)** Un ion negativo atrae a los iones positivos hacia sus alrededores.

Estas dificultades pueden resolverse con la teoría de disoluciones de electrolitos propuesta por Peter Debye y Erich Hückel en 1923. Esta teoría continúa considerando que los electrolitos fuertes existen sólamente en forma iónica en la disolución acuosa, pero los iones en disolución *no se comportan independiente uno de otro*. En lugar de ello, cada catión está rodeado por un agregado en el que predominan los aniones, y cada anión por un agregado en el que predominan los cationes. En resumen, cada ion se rodea de una *atmósfera iónica* con una carga neta opuesta a la propia (*véase* la Figura 14.20).

En un campo eléctrico la movilidad de cada ion se reduce debido a la atracción o dificultad para moverse que ejerce su atmósfera iónica. De la misma forma, se reducen las magnitudes de las propiedades coligativas. Esto explica porqué el valor de i para una disolución de NaCl 0,010 m es 1,94 en lugar de 2,00. Por tanto, lo que puede decirse es que cada tipo de ion en una disolución acuosa tiene dos "concentraciones". Una se denomi-



¿Está preguntándose ...?

¿Qué necesito conocer sobre las actividades?

Primero, debe observarse que en disoluciones suficientemente diluidas, los coeficientes de actividad se aproximan a 1: las actividades y las concentraciones estequiométricas coinciden. Al hacer cálculos trabajaremos únicamente con concentraciones estequiométricas porque un tratamiento cuantitativo de los coeficientes de actividad va más allá del alcance de este texto. Principalmente, debe tener en cuenta la diferencia entre concentración estequiométrica y actividad porque nos ayuda a explicar una serie de fenómenos químicos, como veremos de nuevo en otras partes del texto.

na la *concentración estequiométrica* y se basa en la cantidad de soluto disuelto. La otra es una concentración "efectiva", denominada *actividad*, que tiene en cuenta las atracciones entre iones. Pueden hacerse cálculos estequiométricos exactos como los presentados en los Capítulos 4 y 5 con concentraciones estequiométricas. Sin embargo, ningún otro cálculo que implique propiedades de disolución es 100% exacto si se utilizan concentraciones estequiométricas. En su lugar, son necesarias las actividades. La actividad de una disolución está relacionada con su concentración estequiométrica a través de un factor denominado *coeficiente de actividad*. Se discutirá con más detalle la importancia de las actividades en el Capítulo 20.

14.10 Mezclas coloidales

Es sabido que en una mezcla de arena y agua, la arena (sílice, SiO_2) rápidamente se deposita en el fondo de la mezcla. Sin embargo, pueden prepararse mezclas en las que hasta un 40 por ciento, en masa de sílice, permanece durante años dispersa en el agua. En estas mezclas, la sílice *no* está presente como iones o moléculas. En su lugar existen partículas mucho mayores de sílice, aunque todavía son de tamaño submicroscópico. Se dice que la mezcla es un **coloide**.

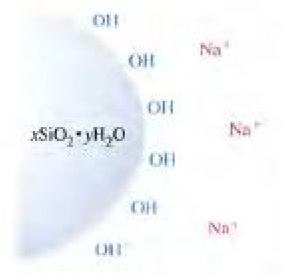
Para ser clasificado como *coloidal*, un material debe tener una o más de sus dimensiones, longitud, anchura o espesor, en el intervalo aproximado de 1-1000 nm. Si todas las dimensiones son menores que 1 nm, las partículas son de tamaño molecular. Si todas las dimensiones exceden de 1000 nm, las partículas son de tamaño normal, o macroscópicas, incluso aunque sólo sean visibles a través de un microscopio. Un método para determinar si una mezcla es una disolución verdadera o coloidal se ilustra en la Figura 14.21. Cuando la luz pasa a través de una disolución verdadera, un observador que mira en dirección perpendicular al haz de luz no ve luz. En una dispersión coloidal la luz es dispersada en muchas direcciones y se observa fácilmente. Este efecto, estudiado por primera vez por John Tyndall en 1869, es conocido como *efecto Tyndall*. Un ejemplo corriente es la dispersión de la luz por partículas de polvo en el haz de una linterna.

Las partículas en la sílice coloidal tienen forma esférica. Algunas partículas coloidales tiene forma cilíndrica, y algunas, como la gamma globulina del plasma sanguíneo humano, tienen forma de disco. Las películas delgadas, como una delgada mancha de aceite sobre agua, son coloidales. Y algunos coloides, como las fibras de celulosa, son filamentos enrollados al azar.

¿Qué mantiene suspendidas a las partículas de SiO_2 en la sílice coloidal? El factor más importante es que las superficies de las partículas *adsorben*, o se mantienen unidos a iones procedentes de la disolución, y preferentemente adsorben un tipo de iones en lugar de otros. En el caso del SiO_2 los iones adsorbidos preferentemente son los OH^-, y como consecuencia, las partículas adquieren una carga neta negativa. Al adquirir cargas de



▶ FIGURA 14.21
El efecto Tyndall
El haz luminoso no es visible cuando pasa a través de una verdadera disolución (izquierda), pero sí se ve cuando pasa a través de una dispersión coloidal de Fe_2O_3 (derecha).



▲ FIGURA 14.22
Superficie de una partícula de SiO_2 en sílice coloidal
En este dibujo simplificado se ha representado lo siguiente: (1) Las partículas de SiO_2 se encuentran hidratadas; (2) los iones OH^- están preferentemente adsorbidos sobre la superficie; (3) en las proximidades de la partícula, los iones negativos superan a los iones positivos y la partícula lleva una carga negativa neta. Aunque no está ilustrado, lo que sucede es lo siguiente: (1) algunas de las cargas negativas proceden de aniones de silicatos, por ejemplo, SiO_3^{2-}; (2) en conjunto, la disolución en la que se encuentran estas partículas es eléctricamente neutra.

igual signo, las partículas se repelen entre sí. Estas repulsiones mutuas vencen la fuerza de la gravedad, y las partículas permanecen en suspensión indefinidamente. La Figura 14.22 representa la superficie de una partícula coloidal de sílice.

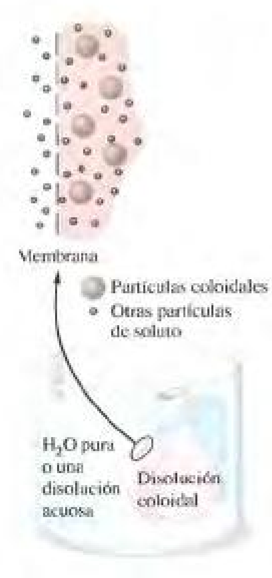
Si bien la carga eléctrica puede ser importante en la estabilización de un coloide, una concentración elevada de iones puede también ocasionar la *coagulación*, o precipitación, de un coloide (*véase* la Figura 14.23). Los iones responsables de la coagulación son aquellos que tienen una carga opuesta a la de las partículas coloidales. La *diálisis*, un proceso semejante a la ósmosis, puede utilizarse para eliminar el exceso de iones en una mezcla coloidal. Como se sugiere en la Figura 14.24, las moléculas de disolvente y moléculas o iones de soluto pasan a través de una membrana semipermeable, pero las partículas coloidales, que son mucho mayores, no pasan. En algunos casos el proceso es más eficaz cuando se realiza bajo un campo eléctrico. En la *electrodiálisis*, los iones son atraídos hacia fuera de la mezcla coloidal por un electrodo que tiene carga opuesta. Un riñón humano dializa la sangre, una mezcla coloidal, para eliminar el exceso de electrolitos producido en el metabolismo. En ciertas enfermedades los riñones pierden su capacidad, pero una máquina de diálisis, externa al cuerpo, puede hacer la función de los riñones.

En la Tabla 14.4 se recogen algunos coloides comunes y como indicó acertadamente Wilder Bancroft, un pionero americano en el campo de la química coloidal, "... la química coloidal es esencial para cualquiera que realmente desee comprender ... los aceites, grasas, jabones, ... pegamento, almidón, adhesivos , ... pinturas, barnices, lacas, ... nata, mantequilla, queso, ... la preparación de alimentos, el lavado, el teñido, ... la química coloidal es la química de la vida".





▶ FIGURA 14.23
Coagulación de óxido de hierro coloidal
A la izquierda Fe_2O_3 coloidal de color rojo, obtenido por adición de $FeCl_3(aq)$ a agua hirviendo. Cuando se añaden unas gotas de $Al_2(SO_4)_3(aq)$, las partículas suspendidas coagulan rápidamente formando un precipitado de $Fe_2O_3(s)$ (derecha).



▲ FIGURA 14.24
El fundamento de la diálisis
Las moléculas de agua, otras moléculas de soluto e iones disueltos son libres de pasar a través de los poros de la membrana (por ejemplo, una película de celofán) en cualquier dirección. La dirección del flujo neto de estas especies depende de sus concentraciones relativas en un lado y otro de la membrana. Sin embargo, las partículas coloidales no pueden pasar a través de los poros de la membrana.

TABLA 14.4 Algunos tipos de coloides

Fase dispersa	Medio dispersante	Tipo	Ejemplos
Sólido	Líquido	Sol	Soles de arcilla[a], sílice coloidal, oro coloidal
Líquido	Líquido	Emulsión	Aceite en agua, leche, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma	Espumas de jabón y detergente, crema batida, merengues
Sólido	Gas	Aerosol[b]	Humo, aire con polvo en suspensión[c]
Líquido	Gas	Aerosol[b]	Bruma, niebla (como en los aerosoles)
Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidrio de rubí, algunas gemas naturales y sintéticas, sal de roca azul, diamante negro
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Ópalo, perla
Gas	Sólido	Espuma sólida	Piedra pómez, lava, ceniza volcánica

[a] En la purificación del agua, a veces es necesario precipitar partículas de arcilla u otros materiales coloidales en suspensión. Suele hacerse tratando el agua con un electrolito adecuado. Se cree que los soles de arcilla son capaces de adsorber sustancias orgánicas, como pesticidas, y distribuirlas en el entorno.
[b] Los smog están formados por materiales complejos que son, al menos parcialmente, coloidales. Las partículas en suspensión son tanto sólidas como líquidas. Otros constituyentes del smog son moleculares, como por ejemplo, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, y ozono.
[c] La neblina azulada del humo del tabaco y las brillantes puestas de sol de las regiones desérticas, son ambas atribuibles a la dispersión de la luz por partículas coloidales en suspensión en el aire.



▶ Un riñón artificial limpiando la sangre de pacientes con disfunción renal.

Resumen

Para describir la composición de una disolución debe indicarse cuánto soluto y disolvente (o disolución) hay. Las unidades de composición en porcentaje tienen importancia práctica, pero las unidades de mayor valor científico son la molaridad, la molalidad y la fracción molar. A veces es necesario la conversión entre estas unidades.

Para predecir si dos substancias se mezclarán para formar una disolución, deben compararse las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes y diferentes. Este método también nos permite distinguir entre disoluciones ideales y no ideales. Generalmente, un disolvente tiene una capacidad limitada para disolver un soluto y producir una disolución saturada. Las solubilidades del soluto se representan en función de la temperatura mediante curvas de solubilidad. Estas curvas pueden utilizarse cuando se quiere realizar la cristalización fraccionada de un soluto. Las solubilidades de los gases dependen tanto de la presión como de la temperatura, y muchos fenómenos familiares están relacionados con las solubilidades de los gases. Puede utilizarse una expresión matemática sencilla, denominada ley de Henry, para relacionar la concentración de un gas en disolución con la presión que ejerce sobre la disolución.

Las propiedades físicas estudiadas en este capítulo, disminución de la presión de vapor, presión osmótica, descenso del punto de congelación, y aumento del punto de ebullición, tienen muchas aplicaciones prácticas. Los valores de estas propiedades coligativas dependen sólamente de la concentración de las partículas del soluto y no de la naturaleza del soluto. Sin embargo, cuando se estudian las propiedades físicas de las disoluciones de electrolitos debe utilizarse la concentración total de iones en la disolución. Pueden utilizarse ecuaciones sencillas para calcular las diferentes propiedades coligativas. Para disoluciones de electrolitos estas ecuaciones se modifican a través del factor i de Van't Hoff. Las mezclas coloidales representan un estado intermedio entre disoluciones verdaderas y mezclas heterogéneas, y se encuentran en una gran variedad de contextos, desde fluidos biológicos en organismos vivos a contaminantes en grandes masas de aire.

Ejemplo de recapitulación

Se preparan cuatro disoluciones acuosas de acetona, CH_3COCH_3, con diferentes concentraciones: **(a)** CH_3COCH_3 0,100% en masa; **(b)** CH_3COCH_3 0,100 M; **(c)** CH_3COCH_3 0,100 m; y **(d)** $x_{acetona}$ = 0,100. Estime la presión parcial más alta de agua a 25 °C que se encuentra en el vapor en equilibrio con estas disoluciones.

En principio, podemos decir que la disolución que tenga la fracción molar mayor de agua (la disolución más diluida), tendrá la presión parcial más alta de agua en su vapor de equilibrio. Además, la disolución con la fracción molar menor de agua (la disolución más concentrada), tendrá el punto de congelación más bajo. Primero necesitamos identificar estas dos disoluciones y para ello precisamos una forma sencilla de comparar concentraciones que se dan aquí en unidades diferentes. Vamos a comparar las disoluciones. Recuerde que 1 L de agua contiene aproximadamente 1000 g de $H_2O/18,02$ g de H_2O $mol^{-1} \approx 55,49$ mol de H_2O.

Solución (a): La concentración de 0,100% de CH_3COCH_3 en masa es equivalente a 1,00 g de CH_3COCH_3 /1000 g de disolución, que a su vez es aproximadamente 1,00 g de CH_3COCH_3/L de disolución. (La densidad de la disolución será casi la misma que la del agua). Una muestra de 1,00 g de CH_3COCH_3 es lo mismo que 1,00 g/58,1 g $mol^{-1} \ll 0,10$ mol de CH_3COCH_3.

Solución (b): La disolución de CH_3COCH_3 0,100 M tiene 0,100 mol de CH_3COCH_3 por litro. La disolución (b) es más concentrada que (a), de forma que (b) no puede ser la disolución con la presión de vapor de agua más alta.

Solución (c): La disolución de CH_3COCH_3 0,100 m tiene 0,100 mol de CH_3COCH_3 por kg de H_2O. Como el agua es el componente preponderante en la disolución, la densidad de la disolución será muy próxima a la del agua y la disolución de CH_3COCH_3 0,100 m ~ CH_3COCH_3 0,100 M. Por tanto, al igual que con (b), la disolución (c) no puede ser la disolución con la presión de vapor de agua más alta.

Solución (d): En la disolución con $x_{acetona} = 0,100$ las moléculas de acetona suponen la décima parte de todas las moléculas, o hay una molécula de acetona por cada nueve moléculas de agua. En un litro de esta disolución, habrá $55,5/9 \approx 6$ mol de CH_3COCH_3. Esta es la disolución más concentrada.

Resumiendo, la disolución (a) tiene la presión de vapor de agua más alta y la disolución (d) tiene el punto de congelación más bajo.

El siguiente objetivo es aplicar la ley de Raoult a la disolución (a), pero para ello necesitamos la fracción molar del agua en la disolución (a). Un kilogramo de esta disolución contiene 1,00 g/58,1 g mol^{-1} = 0,0172 mol CH_3COCH_3 y 999 g/18,02 g mol^{-1} = 55,44 mol H_2O. La fracción molar del agua es $x_{agua} = 55,44/(55,44 + 0,0172) \approx 1,00$. La fracción molar es sólo muy ligeramente menor de 1,00, de forma que la presión de vapor de agua sobre la disolución será sólo muy ligeramente menor que la presión de vapor del agua pura a 25 °C: 23,8 mmHg.

Para aplicar la Ecuación (14.5) del descenso del punto de congelación a la disolución (d), debemos expresar primero la concentración en molalidad. En una disolución que tiene 1,00 mol de CH_3COCH_3 por cada 9 mol de H_2O, hay 1,00 mol de soluto por cada $(9,00 \times 18,02) = 162$ g H_2O. La molalidad de la disolución es 1,00 mol CH_3COCH_3/0,162 kg H_2O = 6,17 m CH_3COCH_3. El descenso aproximado del punto de congelación para esta disolución es

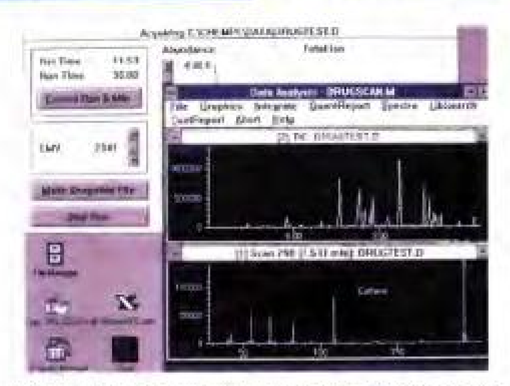
$$\Delta T_f = -K_f \times m = -1,86\ °C\ m^{-1} \times 6,17\ m \approx -11,5\ °C$$

y el punto de congelación aproximado de la disolución es −11,5 °C. Este resultado es sólo aproximado porque hemos utilizado la Ecuación 14.5, que es para disoluciones mucho más diluidas.

Términos clave

aleación (14.1)
azeótropo (14.6)
coloide (14.10)
cristalización fraccionada (recristalización) (14.4)
cromatografía (*Atención a...*)
destilación fraccionada (14.6)
disolución ideal (14.3)
disolución no saturada (14.4)
disolución saturada (14.4)
disolución sobresaturada (14.4)
disolvente (14.1)
fracción molar (14.2)
ley de Henry (14.3)
ley de Raoult (14.6)
molalidad (m) (14.2)
ósmosis (14.7)
ósmosis inversa (14.7)
porcentaje molar (14.2)
ppb (14.2)
ppm (14.2)
ppt (14.2)
presión osmótica (14.7)
propiedades coligativas (14.7)
solubilidad (14.4)
soluto (14.1)

Atención a... Cromatografía



▲ Cromatograma obtenido en un laboratorio de control de drogas.

La cromatografía es una técnica de separación de los componentes de una mezcla presentes en una fase denominada *fase móvil*, cuando se mueve en relación a otra fase, denominada *fase estacionaria*. El botánico ruso Mikhail Tsvett en 1903 concibió este método basado en la capacidad de una columna de material sólido finamente pulverizado, como Al_2O_3, (la fase estacionaria) para *adsorber* sustancias de una disolución (fase móvil) que gotea a través de ella. En general, las fuerzas atractivas en la superficie del sólido difieren para las diferentes especies en disolución. Las sustancias que el sólido absorbe más fuertemente se mueven a través de la fase estacionaria más lentamente que aquellas que no son tan fuertemente adsorbidas. Esto significa que aunque los diferentes componentes de la disolución salgan juntos, pronto se separan al contacto con la fase estacionaria. Tsvett utilizó este método para separar los componentes coloreados en pigmentos de plantas. Su columna desarrolló bandas de color, y denominó **cromatografía** a esta técnica de separación. (La coincidencia es que, en griego, *chromatography* significa "escrito en color", y en ruso, *tsvett* significa color).

Se puede practicar la cromatografía de una forma muy sencilla, reproduciendo el experimento descrito en la Figura 1.4c-d. Utilice una tira de papel de filtro de laboratorio (o un papel de filtro de café) como fase estacionaria. El agua es la fase móvil. Empiece la demostración colocando una gota de tinta negra en el centro de la tira de papel justo por encima del nivel del agua. El agua sube por el papel por capilaridad, disolviendo los componentes coloreados de la tinta al pasar a través de la mancha de tinta. Entonces los componentes se separan debido a las diferencias en las fuerzas intermoleculares entre ellos y la celulosa del papel.

El método de Tsvett permaneció desconocido durante mucho tiempo hasta que lo volvieron a utilizar los bioquímicos en la década de 1930. El primer tipo de cromatografía se conoce como cromatografía de *adsorción*. En 1942, Archer Martin y Richard Synge utilizaron un líquido adsorbido sobre un sólido, como fase estacionaria, y otro líquido inmiscible con la fase estacionaria, como fase móvil. Con esta técnica, denominada *cromatografía de reparto líquido-líquido*, los componentes separados se distribuyen entre las dos fases líquidas. En 1952, Martin y A. T. James, sustituyeron la fase móvil líquida por un gas y así introdujeron la *cromatografía de reparto líquido-gas*. La eficacia de la cromatografía de reparto líquido-líquido fue acrecentada en la década de 1970 mediante la utilización de pequeñas partículas para soporte del líquido y bombas para forzar a la fase móvil a través de la fase estacionaria a presión. Este método se conoce como *cromatografía líquida de alto rendimiento* (HPLC). Más recientemente, se han desarrollado métodos que utilizan fluidos supercríticos como fases móviles, *cromatografía con fluidos supercríticos* (SFC). Con las diferentes técnicas cromatográficas ahora disponibles, es posible separar los componentes sólidos, líquidos y gaseosos en mezclas de compuestos orgánicos, inorgánicos o biológicos y detectar componentes en cantidades de partes por billón o incluso partes por trillón. La eficacia de la cromatografía es incluso mayor cuando el cromatograma se combina con otro instrumento. Por ejemplo, en la combinación de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS), el efluente de la columna de cromatógrafo de gases pasa a un espectrómetro de masas para su análisis. La Figura 14.25 muestra un *cromatograma*, los datos de salida, de un experimento de cromatografía de gases.

Cuestiones de repaso

1. Con sus propias palabras defina o explique los términos o símbolos: **(a)** x_B; **(b)** P°_A; **(c)** K_f; **(d)** i; **(e)** actividad.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** ley de Henry; **(b)** descenso del punto de congelación; **(c)** recristalización; **(d)** ion hidratado; **(e)** delicuescencia.
3. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** molalidad y molaridad; **(b)** disolución ideal y no ideal; **(c)** disolución no saturada y sobresaturada; **(d)** cristalización fraccionada y destilación fraccionada; **(e)** ósmosis y ósmosis inversa.
4. Una disolución acuosa saturada de NaBr a 20 °C contiene 116 g de NaBr/100 g de H_2O. Exprese esta composición en la forma más convencional de porcentaje en masa, esto es, como gramos de NaBr en 100 g de disolución.
5. Se prepara una disolución acuosa de densidad 0,988 g/mL a 20 °C disolviendo 12,8 mL de $CH_3CH_2CH_2OH$ (d = 0,803 g/mL) en agua suficiente para obtener 75,0 mL de disolución. ¿Cuál es el porcentaje de $CH_3CH_2CH_2OH$ expresado como **(a)** porcentaje en volumen; **(b)** porcentaje en masa; **(c)** porcentaje en (masa/volumen)?
6. Una cierta salmuera tiene 3,87% de NaCl en masa. Una muestra de 75 mL pesa 76,9 g. ¿Cuántos litros de esta disolución deben evaporarse hasta sequedad para obtener 725 kg de NaCl?
7. Se le pide preparar 125,0 mL de $AgNO_3$ 0,0321 M. ¿Cuántos gramos necesitará de una muestra que tiene 99,81% de $AgNO_3$ en masa?

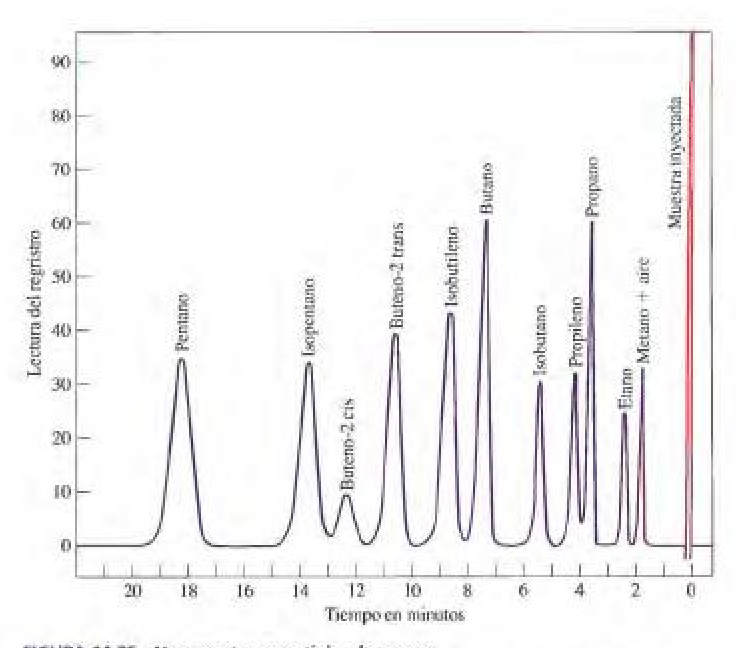


FIGURA 14.25 Un cromatograma típico de un gas
Los tiempos representados aquí se denominan *tiempos de retención*. Un tiempo de retención para un componente de una mezcla es el tiempo que transcurre entre la inyección de la muestra en la columna cromatográfica y la aparición de ese componente en el detector. En la mezcla de hidrocarburos representada aquí, vemos que los tiempos de retención tienden a aumentar con el incremento de la masa molecular de los componentes. Podríamos pensar que esto es debido a que las fuerzas intermoleculares de dispersión también aumentan con la masa molecular.

8. ¿Cuál es la molalidad del *para*-diclorobenceno en una disolución preparada disolviendo 2,65 g de $C_6H_4Cl_2$ en 50,0 mL de benceno (d = 0,879 g/mL)?

9. Una disolución acuosa tiene 6,00% en masa de metanol, CH_3OH, con d = 0,988 g/mL. ¿Cuál es la molaridad del CH_3OH en esta disolución?

10. Se prepara una disolución mezclando 1,28 mol de C_7H_{16}, 2,92 mol de C_8H_{18}, y 2,64 mol de C_9H_{20}. ¿Cuáles son **(a)** la fracción molar y **(b)** el porcentaje molar de cada componente de la disolución?

11. Una disolución (d = 1,159 g/mL) tiene 62,0% de glicerina (glicerol), $C_3H_8O_3$, y 38,0% de H_2O, en masa. Calcule **(a)** la molaridad del $C_3H_8O_3$ (con H_2O como disolvente); **(b)** la molaridad del H_2O (con $C_3H_8O_3$ como disolvente); **(c)** la molalidad del H_2O en $C_3H_8O_3$; **(d)** la fracción molar del $C_3H_8O_3$; **(e)** el porcentaje molar del H_2O.

12. Se prepara una disolución disolviendo 1,12 mol de NH_4Cl en 150,0 g de H_2O y se lleva a una temperatura de 30 °C. Utilice la Figura 14.8 para determinar si la disolución es no saturada o si cristalizará el exceso de soluto.

13. ¿Cuál de las siguientes mezclas en una única fase líquida es más probable que sea una disolución ideal: **(a)** NaCl-H_2O; **(b)** C_2H_5OH(l)-C_6H_6(l); **(c)** C_7H_{16}(l)-H_2O(l); **(d)** C_7H_{16}(l)-C_8H_{18}(l)? Explíquelo.

14. ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que sea el más soluble en agua y por qué? $C_{10}H_8$(s), NH_2OH(s), C_6H_6(l), $CaCO_3$(s).

15. ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que sea moderadamente soluble tanto en agua como en benceno [C_6H_6(l)], y explique por qué? **(a)** alcohol butílico, C_4H_9OH; **(b)** naftaleno, $C_{10}H_8$; **(c)** hexano, C_6H_{14}; **(d)** NaCl(s).

16. Se disuelven 28,31 mL de O_2(g) a 25 °C en 1,00 L de H_2O a 25 °C, bajo una presión de O_2(g) de 1,00 atm. ¿Cuál será la mo-

laridad del O_2 en la disolución saturada a 25 °C cuando la presión del O_2 sea de 3,86 atm? (Suponga que el volumen de la disolución se mantiene en 1,00 L.)

17. ¿Cuáles son las presiones de vapor parcial y total de una disolución obtenida al mezclar 35,8 g de benceno, C_6H_6, y 56,7 g de tolueno, C_7H_8, a 25 °C? Presiones de vapor a 25 °C: C_6H_6 = 95,1 mmHg; C_7H_8 = 28,4 mmHg.

18. Calcule la composición del vapor sobre la disolución benceno-tolueno descrita en el Ejercicio 17.

19. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes disoluciones acuosas probablemente tiene el punto de congelación *más bajo*. **(a)** $MgSO_4$ 0,010 *m*; **(b)** NaCl 0,011 *m*; **(c)** C_2H_5OH (etanol) 0,050 *m*; **(d)** MgI_2 0,010 *m*.

20. Utilice sus conocimientos sobre electrolito fuerte, débil y no electrolito para ordenar las siguientes disoluciones acuosas 0,0010 *m* en el orden probable de *disminución* del punto de congelación: C_2H_5OH, NaCl, $MgBr_2$, $HC_2H_3O_2$, y $Al_2(SO_4)_3$.

21. El NaCl(aq) isotónico con la sangre es 0,92% de NaCl (masa/vol). Para esta disolución, ¿cuál es **(a)** $[Na^+]$; **(b)** la molaridad total de los iones; **(c)** la presión osmótica a 37 °C; **(d)** el punto de congelación aproximado? (Suponga que la disolución tiene una densidad de 1,005 g/mL.)

22. Una muestra de 0,72 g de cloruro de polivinilo (PVC) se disolvió en 250,0 mL de un disolvente adecuado a 25 °C. La disolución tiene una presión osmótica de 1,67 mmHg. ¿Cuál es la masa molar del PVC?

23. Una muestra de 1,10 g de un compuesto desconocido reduce el punto de congelación de 75,22 g de benceno desde 5,53 hasta 4,92 °C. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

24. El punto de congelación de una disolución acuosa 0,010 *m* de un soluto no volátil es −0,072 °C. ¿Cuál espera que sea el punto normal de ebullición de esta disolución?

Ejercicios

Mezclas homogéneas y heterogéneas

25. Las sustancias que se disuelven en agua generalmente no se disuelven en benceno. Sin embargo, algunas sustancias son moderadamente solubles en ambos disolventes. Una de las siguientes sustancias tiene esta propiedad. ¿Cuál piensa que puede ser y por qué?

(a) *para*-Diclorobenceno (un repelente de polillas)

(b) Alcohol salicílico (un anestésico local)

(c) Bifenilo (un intercambiador de calor)

(d) Ácido hidroxiacético (utilizado en el teñido de tejidos)

26. Algunas vitaminas son solubles en agua y otras solubles en las grasas. (Las grasas son substancias cuyas moléculas tienen cadenas hidrocarbonadas largas). Las fórmulas estructurales de dos vitaminas se muestran aquí. Una es soluble en agua y la otra es soluble en las grasas. Identifique cada una de ellas y exponga su razonamiento.

Vitamina C

Vitamina E

27. Dos de las substancias incluidas aquí son muy solubles en agua; dos son sólo ligeramente solubles en agua; y dos son insolubles en agua. Indique la situación que espera para cada una de ellas.

(a) iodoformo, CHI_3

(b) ácido benzoico, C_6H_5-COOH

(c) ácido fórmico, $H-COOH$

(d) alcohol butílico, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

(e) clorobenceno, C_6H_5-Cl

(f) propilenglicol, $CH_3CHOHCH_2OH$

28. El ácido benzoico, C_6H_5COOH, es mucho más soluble en NaOH(aq) que en agua pura. ¿Puede sugerir una razón para esto? La fórmula estructural para el ácido benzoico se ofrece en el Ejercicio 27(b).

29. A la luz de los factores esbozados al final de la Sección 14.3, ¿cuál de los siguientes fluoruros iónicos espera que sea más soluble en agua, en moles por litro: MgF_2, NaF, KF, CaF_2? Exponga su razonamiento.

30. Explique porqué todos los nitratos metálicos son solubles en agua, mientras que muchos sulfuros metálicos no lo son. Dentro de los sulfuros metálicos, ¿cuál espera que pueda ser más soluble?

Concentración en porcentaje

31. De acuerdo con el Ejemplo 14.1, el porcentaje en masa del etanol en una disolución acuosa particular es menor que el porcentaje en volumen en la misma disolución. Explique por qué esto es cierto también para *todas* las disoluciones acuosas de etanol. ¿Sería cierto para todas las disoluciones de etanol, prescindiendo de cuál sea el otro componente? Explíquelo.

32. ¿Cuál de los dos porcentajes es independiente de la temperatura: el porcentaje en masa o el porcentaje en volumen? Explique su respuesta.

33. Un vinagre tiene 6,02 % en masa de ácido acético ($HC_2H_3O_2$). ¿Cuántos gramos de $C_2H_3O_2$ hay en una botella de vinagre de 355 mL? Suponga una densidad de 1,01 g/mL.

34. El ácido sulfúrico, H_2SO_4(aq), 6,00 M tiene una densidad de 1,338 g/mL. ¿Cuál es el porcentaje en masa de ácido sulfúrico en esta disolución?

35. El nivel de ion sulfato en el agua potable urbana es 46,1 ppm. ¿Cuál es la $[SO_4^{2-}]$ en esta agua?

36. En una muestra de agua se encuentra que tiene 9.4 ppb de cloroformo, $CHCl_3$. ¿Cuántos gramos de $CHCl_3$ se encuentran en un vaso que contiene 250 mL de esta agua?

Molaridad

37. ¿Cuántos mililitros de la disolución etanol-agua descrita en el Ejemplo 14.1 deben diluirse con agua para obtener 825 mL de C_2H_5OH 0,235 M?

38. Una disolución de ácido nítrico en agua del 30,00% en masa tiene una densidad de 1,18 g/cm³ a 20 °C. ¿Cuál es la molaridad del HNO_3 en esta disolución?

Molalidad

39. ¿Cuántos gramos de iodo, I_2, deben disolverse en 725 mL de disulfuro de carbono, CS_2 (d = 1,261 g/mL), para obtener una disolución 0,236 *m*?

40. ¿Cuántos gramos de agua debería añadir a 1,00 kg de disolución de CH_3OH(aq) 1,38 *m* para reducir la molalidad de CH_3OH a 1,00 *m*?

41. Una disolución acuosa tiene 34,0% en masa de H_3PO_4 y una densidad de 1,209 g/mL. ¿Cuáles son la molaridad y la molalidad de esta disolución?

42. Una disolución del 10,00% en masa de etanol, C_2H_5OH, en agua tiene una densidad de 0,9831 g/mL a 15 °C y de 0,9804 g/mL a 25 °C. Calcule la molalidad de la disolución de etanol-agua a esas dos temperaturas. ¿Es diferente la molalidad a las dos temperaturas, es decir, a 15 y a 25 °C? Explíquelo.

Fracción molar, porcentaje molar

43. Calcule la fracción molar de soluto en las siguientes disoluciones acuosas: **(a)** C_2H_5OH del 21,7% en masa; **(b)** $CO(NH_2)_2$ (urea) 0,684 *m*.

44. Calcule la fracción molar del soluto en las siguientes disoluciones acuosas: **(a)** $C_6H_{12}O_6$ 0,112 M (d = 1,006 g/mL); **(b)** etanol del 3,20% en volumen (d = 0,993 g/mL; C_2H_5OH puro, d = 0,789 g/mL).

45. Remítase al Ejemplo 14.1. ¿Cuántos gramos de C_2H_5OH deben añadirse a 100,0 mL de la disolución descrita en el apartado (d) para aumentar la fracción molar del C_2H_5OH hasta 0,0525?

46. ¿Cuántos mililitros de glicerina (glicerol), $C_3H_8O_3$ (d = 1,26 g/mL), deben añadirse por kilogramo de agua para obtener una disolución con 4,85 % en moles de $C_3H_8O_3$?

Equilibrio de solubilidad

47. Remítase a la Figura 14.8 y determine la molalidad del NH_4Cl en una disolución acuosa saturada a 40 °C.

48. Remítase a la Figura 14.8 y estime la temperatura a la que una disolución acuosa saturada de $KClO_4$ es 0,200 *m*.

49. Una disolución que contiene 20,0 g de $KClO_4$ en 500,0 g de agua se lleva a una temperatura de 40 °C.
(a) Remítase a la Figura 14.8 y establezca si la disolución es no saturada o sobresaturada a 40 °C.
(b) ¿Qué masa aproximada de $KClO_4$, en gramos, debe añadirse para saturar la disolución, si originalmente es no saturada, o qué masa de $KClO_4$ puede ser recristalizada, si originalmente es sobresaturada?

50. Una forma de recristalizar un soluto a partir de una disolución consiste en cambiar la temperatura. Otra forma es evaporar disolvente de la disolución. Se preparó una muestra de 335 g de disolución saturada de KNO_3(s) en agua a 25,0 °C. Si se evaporaron 55 g de H_2O a partir de la disolución, y al mismo tiempo la temperatura se redujo desde 25,0 °C hasta 0,0 °C, ¿qué masa de KNO_3(s) recristalizará? (Remítase a la Figura 14.8.)

Solubilidad de los gases

51. La mayoría de los gases naturales contienen alrededor de 90% de metano, CH_4. Suponga que la solubilidad del gas natural a 20 °C y 1 atm de presión de gas es aproximadamente la misma que la del CH_4, esto es 0,02 g/kg de agua. Si una muestra de gas natural a una presión de 20 atm se mantiene en contacto con $1{,}00 \times 10^3$ kg de agua, ¿que masa de gas natural se disolverá?

52. A 1,00 atm, la solubilidad de O_2 en agua es $2{,}18 \times 10^{-3}$ M a 0 °C y $1{,}26 \times 10^{-3}$ M a 25 °C. ¿Qué volumen de $O_2(g)$, medido a 25 °C y 1,00 atm, se desprende cuando se calientan 515 mL de agua saturada con O_2 desde 0 hasta 25 °C?

53. La solubilidad de Ar en agua a 20 °C y 1,00 atm es equivalente a 33,7 mL de Ar(g), medidos a presión y temperatura estándar (STP) por litro de agua. ¿Cuál es la molaridad del Ar en agua a 20 °C que está saturada con aire a 1,00 atm? El aire contiene 0,934% en volumen de Ar. Suponga que el volumen de agua no cambia cuando se satura con aire.

54. La solubilidad del CO_2 en agua a 20 °C y 1,00 atm es equivalente a 87,8 mL de $CO_2(g)$, medidos a presión y temperatura estándar (STP) en 100 mL de agua. ¿Cuál es la molaridad del CO_2 en agua a 20 °C que está saturada con aire a 1,00 atm? El porcentaje en volumen del CO_2 en el aire es 0,0360%. Suponga que el volumen del agua no cambia cuando se satura con aire.

55. La ley de Henry se puede establecer de la siguiente manera: la masa de gas disuelto en una determinada cantidad de disolvente a una cierta temperatura es directamente proporcional a la presión del gas. Demuestre que esta proposición está relacionada con la Ecuación (14.2).

56. Otra forma de enunciar la ley de Henry es la siguiente: a temperatura constante, una determinada cantidad de líquido disuelve el mismo volumen de gas a cualquier presión. ¿Cuál es la relación entre este enunciado y el del Ejercicio 55? ¿Bajo qué condiciones este segundo enunciado no es válido?

Ley de Raoult y equilibrio líquido-vapor

57. Calcule la presión de vapor a 25 °C de una disolución que contiene 165 g de soluto *no volátil*, glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en 685 g de H_2O. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg.

58. Calcule la presión de vapor a 20 °C de una disolución saturada de un soluto *no volátil*, urea, $CO(NH_2)_2$, en metanol, CH_3OH. La solubilidad es 17 g de urea/100 mL de metanol. La densidad del metanol es 0,792 g/mL y su presión de vapor a 20 °C es 95,7 mmHg.

59. El estireno, utilizado en la fabricación de plásticos de poliestireno, se obtiene a partir de etilbenceno por eliminación de átomos de hidrógeno. El producto obtenido contiene aproximadamente 38% de estireno (C_8H_8) y 62% de etilbenceno (C_8H_{10}), en masa. La mezcla se separa por destilación fraccionada a 90 °C. Determine la composición del vapor en equilibrio de esa mezcla 38%-62% a 90 °C conocidas las presiones de vapor de los dos componentes: etilbenceno, 182 mmHg; estireno, 134 mmHg.

60. Calcule $x_{C_6H_6}$ en una disolución líquida de benceno-tolueno que está en equilibrio a 25 °C con una fase de vapor que contiene 62,0 % en moles de C_6H_6. (utilice los datos del Ejercicio 17.)

61. Una disolución de benceno-tolueno con $x_{benceno} = 0{,}300$ tiene un punto de ebullición normal de 98,6 °C. La presión de vapor del tolueno puro a 98,6 °C es 533 mmHg. ¿Cuál debe ser la presión de vapor del benceno puro a 98,6 °C? (Suponga comportamiento ideal para la disolución.)

62. Las dos disoluciones de NaCl(aq) representadas a continuación se encuentran a la misma temperatura.



(a) ¿Cuál es la disolución con mayor presión de vapor de agua, P_{H_2O}? Explíquelo.
(b) La presión de vapor de una de estas disoluciones, P_{H_2O}, permanece *constante*, incluso cuando se evapora agua de la disolución. ¿Cuál es esta disolución? Explíquelo.
(c) ¿Cuál de estas disoluciones tiene el punto de ebullición más alto? Explíquelo.

Presión osmótica

63. Cuando los tallos de las flores cortadas se introducen en disolución concentrada de NaCl(aq), las flores se marchitan. En una disolución similar un pepino fresco se encoge (llega a encurtirse). Explique el fundamento de estos fenómenos.

64. Algunos peces viven en ambientes de agua salada y otros en agua dulce pero en ambos casos necesitan agua para sobrevivir. El pez de agua salada bebe agua, pero el pez de agua dulce no. Explique esta diferencia entre los dos tipos de peces.

65. ¿En qué volumen de agua debe disolverse 1 mol de un no electrolito para que la disolución alcance una presión osmótica de 1 atm a 273 K? ¿Qué ley de los gases da un resultado parecido?

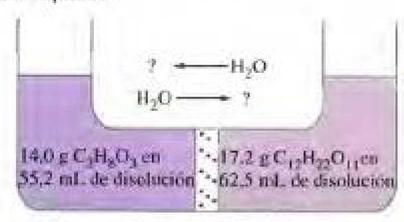
66. La masa molecular de la hemoglobina es $6{,}86 \times 10^4$ u. ¿Qué masa de hemoglobina debe haber en 100,0 mL de una disolución para ejercer una presión osmótica de 7,25 mmHg a 25 °C?

67. Una muestra de 0,50 g de poliisobutileno, un polímero utilizado en el caucho sintético, en 100,0 mL de disolución de benceno tiene una presión osmótica a 25 °C que soporta una columna de disolución de 5,1 mm ($d = 0{,}88$ g/mL). ¿Cuál es la masa molar del poliisobutileno? (Para Hg, $d = 13{,}6$ g/mL.)

68. Utilice la concentración de una disolución salina isotónica, 0,92% en (masa/volumen) de NaCl para calcular la presión osmótica de la sangre a la temperatura corporal, 37,0 °C.
(*Sugerencia:* suponga que el NaCl está completamente disociado en las disoluciones acuosas.)

69. ¿Qué presión aproximada se necesita en la ósmosis inversa representada en la Figura 14.18 si el agua salada contiene 2,5% en masa de NaCl?
(*Sugerencia:* suponga que el NaCl está completamente disociado en las disoluciones acuosas. Suponga también una temperatura de 25 °C.)

70. Las dos disoluciones representadas aquí están separadas por una membrana semipermeable que permite únicamente el paso de moléculas de agua. ¿En qué dirección fluirá una corriente neta de agua; esto es, de izquierda a derecha o de derecha a izquierda?



Descenso del punto de congelación y elevación del punto de ebullición

71. Al añadir 1,00 g de benceno, C_6H_6, a 80,00 g de ciclohexano, C_6H_{12}, disminuye el punto de congelación del ciclohexano desde 6,5 a 3,3 °C.
(a) ¿Cuál es el valor de K_f para el ciclohexano?
(b) ¿Cuál es el mejor disolvente para determinaciones de masa molar por descenso del punto de congelación, el benceno o el ciclohexano? Explíquelo.

72. El punto de ebullición del agua a 749,2 mmHg es 99,60 °C. ¿Qué porcentaje en masa de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) debe tener una disolución acuosa para elevar el punto de ebullición a 100,00 °C a esta presión?

73. Un compuesto tiene 42,9% de C; 2,4% de H; 16,7% de N; y 38,1% de O, en masa. La adición de 6,45 g de este compuesto a 50,0 mL de benceno, C_6H_6 (d = 0,879 g/mL), disminuye el punto de congelación desde 5,53 a 1,37 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto?

74. La nicotinamida es una vitamina soluble en agua, importante en el metabolismo. Una deficiencia en esta vitamina ocasiona una enfermedad conocida como pelagra. La nicotinamida tiene 59,0% de C; 5,0% de H; 22,9% de N; y 13,1% de O, en masa. La adición de 3,88 g de nicotinamida a 30,0 mL de nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$ (d = 1,204 g/mL), disminuye el punto de congelación desde 5,7 a −1,4 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de este compuesto?

75. El tiofeno (p.f. −38,3; p.e. 84,4 °C) es un hidrocarburo que contiene azufre y se utiliza algunas veces como disolvente en lugar del benceno. La combustión de una muestra de 2,348 g de tiofeno produce 4,913 g de CO_2; 1,005 g de H_2O; y 1,788 g de SO_2. Cuando se disuelve una muestra de 0,867 g de tiofeno en 44,56 g de benceno, C_6H_6, el punto de congelación se rebaja en 1,183 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular del tiofeno?

76. La coniferina es un glicósido, un derivado de un azúcar, que se encuentra en coníferas tales como los abetos. Cuando una muestra de 1,205 g de coniferina se somete a análisis de combustión (recuerde la Sección 3.3), los productos son 0,698 g de H_2O y 2,479 g de CO_2. Una muestra de 2,216 g se disuelve en 48,68 g de H_2O, y el punto normal de ebullición de esta disolución resulta ser 100,068 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular de la coniferina?

77. Los cocineros, a menudo añaden sal al agua antes de hervir. Algunas personas dicen que esto ayuda al proceso de cocción al aumentar el punto de ebullición del agua. Otros dicen que no se añade suficiente sal como para que se note un diferencia notable. Aproximadamente, ¿cuántos gramos de NaCl deben añadirse a un litro de agua a 1 atm de presión para aumentar el punto de ebullición en 2 °C? ¿Es esta una cantidad habitual de sal que se añade al agua de cocción?

78. Una prueba importante de pureza de los compuestos orgánicos es el punto de fusión. Normalmente, si el compuesto no es puro, empieza a fundir a una temperatura *más baja* que el compuesto puro.
(a) ¿Por qué sucede así, en lugar de aumentar el punto de fusión en algunos casos y disminuir en otros?
(b) ¿Hay alguna situación en la que el punto de fusión del compuesto impuro pueda ser *más alto* que el del compuesto puro? Explíquelo.

Electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos

79. Prediga los puntos de congelación aproximados de disoluciones 0,10 m de los siguientes solutos disueltos en agua: **(a)** $CO(NH_2)_2$, urea; **(b)** NH_4NO_3; **(c)** HCl; **(d)** $CaCl_2$; **(e)** $MgSO_4$; **(f)** C_2H_5OH, etanol; **(g)** $HC_2H_3O_2$, ácido acético.

80. Calcule los factores de Van't Hoff de las siguientes disoluciones de electrolitos débiles.
(a) HCHO$_2$ 0,050 m, que se congela a −0,0986 °C; **(b)** HNO_2 0,100 M, que tiene una concentración de ion hidrógeno, e ion nitrito, de $6,91 \times 10^{-3}$ M.

81. El NH_3(aq) sólo conduce débilmente la corriente eléctrica. Lo mismo sucede con el ácido acético, $HC_2H_3O_2$(aq). Sin embargo, cuando se mezclan estas disoluciones, la disolución resultante conduce la corriente eléctrica muy bien. Proponga una explicación.

82. Una disolución isotónica se describe como 0,92% (masa/vol) de NaCl. ¿Deben tener esta misma concentración las disoluciones isotónicas de otras sales, tales como KCl, $MgCl_2$, o $MgSO_4$? Explíquelo.

Ejercicios de recapitulación y avanzados

83. El refresco americano llamado "root beer" contiene 0,13% de una disolución del 75% en masa de H_3PO_4. ¿Cuántos miligramos de fósforo hay en un bote de 12 oz de este refresco? Suponga una densidad de la disolución de 1,00 g/mL; 1 oz = 29,6 mL.

84. El agua y el fenol son sólo parcialmente miscibles a temperaturas por debajo de 66,8 °C. En una mezcla preparada a 29,6 °C a partir de 50,0 g de agua y 50,0 g de fenol, se obtienen 32,8 g de una fase que consta de 92,50% de agua y 7,50% de fenol, en masa. Esta es una disolución saturada de fenol en agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa del agua en la segunda fase (una disolución saturada de agua en fenol)?

85. Una disolución acuosa contiene 109,2 g de KOH/L de disolución. La densidad de la disolución es 1,09 g/mL. Se desean utilizar 100,0 mL de esta disolución para preparar KOH 0,250 *m*. ¿Qué masa y de qué componente, KOH o H_2O, debe añadirse a los 100,0 mL de disolución?

86. La escala "proof", utilizada aún para describir el contenido de etanol de las bebidas alcohólicas, tuvo su origen en Inglaterra en el siglo XVII. Una muestra de whisky se vertía sobre pólvora negra y se quemaba. Si la pólvora negra se inflamaba después de arder el whisky, esto "probaba" que el whisky no había sido rebajado con agua. El contenido mínimo de etanol para una prueba positiva era alrededor del 50% en volumen. La disolución de etanol del 50% llegó a ser conocida como "100 proof", valor 100 de la escala. Así, un whisky "80 proof" es del 40% de CH_3CH_2OH en volumen. En la tabla se incluyen algunos datos para varias disoluciones acuosas de etanol. *Con una cantidad mínima de cálculo*, determine cuáles son las disoluciones que tienen un contenido de etanol mayor de "100 proof". Suponga que la densidad del etanol puro es 0,79 g/mL.

Molaridad del etanol (*M*)	Densidad de la disolución (g/mL)
4,00	0,970
5,00	0,963
6,00	0,955
7,00	0,947
8,00	0,936
9,00	0,926
10,00	0,913

87. Una mezcla sólida consta de 85,0% de KNO_3 y 15,0% de K_2SO_4, en masa. Se añade una muestra de 60,0 g de este sólido a 130,0 g de agua a 60 °C. Recurriendo a la Figura 14.8
(a) ¿Se disolverá todo el sólido a 60 °C?
(b) Si la disolución resultante se enfría a 0 °C, ¿qué masa de KNO_3 debe cristalizar?
(c) ¿Cristalizará también K_2SO_4 a 0 °C?

88. Suponga que dispone de 2,50 L de una disolución (d = 0,9767 g/mL) que tiene 13,8% en masa de etanol, (C_2H_5OH). A partir de esta disolución se desearía preparar la cantidad *máxima* posible de disolución anticongelante etanol-agua que ofrezca protección a −2,0 °C. ¿Añadiría más etanol o más agua a la disolución? ¿Qué masa de líquido añadiría?

89. El cloruro de hidrógeno es un gas incoloro, incluso cuando se abre una botella de ácido clorhídrico [HCl(conc aq)], y se escapan humos de la botella. ¿Cómo justificaría esto?

90. Utilice la siguiente información para confirmar que la temperatura del punto triple del agua es aproximadamente 0,0098 °C.
(a) La pendiente de la curva de fusión del agua en la región del punto de fusión normal del hielo (*véase* la Figura 13.21) es −0,00750 °C/atm.
(b) La solubilidad del aire en agua a 1 atm de presión y 0 °C es 0,02918 mL de aire (medido a STP) por mL de agua.

91. El ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) y el ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) son ácidos grasos comunes. Los ácidos esteáricos comerciales contienen también ácido palmítico. Una muestra de 1,115 g de un ácido esteárico comercial se disolvió en 50,00 mL de benceno (d = 0,879 g/mL). El punto de congelación de la disolución resulta ser 5,072 °C. El punto de congelación del benceno puro es 5,533 °C y K_f para el benceno es 5,12 °C m^{-1}. ¿Cuál es el porcentaje en masa de ácido palmítico en la muestra de ácido esteárico?

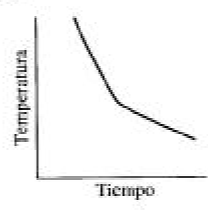
92. Se hace pasar una corriente de aire seco a temperatura constante de 25 °C y después a través de un tubo de secado, D_1, seguido por el paso a través de sacarosa 1,00 *m* y otro tubo de secado, D_2. Después del experimento, D_1 había ganado 11,7458 g de masa y D_2, 11,5057 g. Sabiendo que la presión de vapor de agua a 25 °C es 23,76 mmHg, **(a)** ¿cuál es el descenso de la presión de vapor en la disolución de sacarosa 1,00 *m*, y **(b)** ¿cuál era el descenso esperado?

93. El nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, y el benceno, C_6H_6, son completamente miscibles uno en otro. Otras propiedades de los dos líquidos son *nitrobenceno:* pf = 5,7 °C, K_f = 8,1 °C m^{-1}; *benceno:* pf = 5,5 °C, K_f = 5,12 °C m^{-1}. Con estos dos líquidos es posible preparar *dos* disoluciones diferentes que tienen un punto de congelación de 0,0 °C. ¿Cuáles son las composiciones de estas dos disoluciones, expresadas como porcentaje en masa de nitrobenceno?

94. Remítase a la Figura 14.16a. Inicialmente la disolución A contiene 0,515 g de urea, $CO(NH_2)_2$, disueltos en 92,5 g de H_2O, y la disolución B, 2,50 g de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, disueltos en 85,0 g de agua. ¿Cuáles son las composiciones de estas dos disoluciones cuando se alcanza el equilibrio; es decir, cuando las dos tienen la misma presión de vapor?

95. En la Figura 14.17, ¿por qué se detiene el paso de agua cuando las dos disoluciones tienen concentraciones *aproximadamente* iguales en lugar de concentraciones *exactamente* iguales?

96. A continuación se muestra una curva de enfriamiento típica para una disolución acuosa. ¿Por qué no hay un tramo comparable de línea recta en la curva de enfriamiento del agua pura en la Figura 13.14?



97. Suponga que se obtiene 1 mg de oro en una dispersión coloidal en la que las partículas de oro son esféricas, con un radio de $1{,}00 \times 10^2$ nm. (La densidad del oro es 19,3 g/cm³.)
(a) ¿Cuál es el área de la superficie total de las partículas?
(b) ¿Cuál es el área de la superficie de un cubo simple de oro que pesa 1,00 mg?

98. A 20 °C el benceno líquido tiene una densidad de 0,879 g/cm³ y el tolueno líquido 0,867 g/cm³. Suponga disoluciones ideales.
(a) Calcule la densidad de las disoluciones cuyo porcentaje de benceno, en volumen, es 20, 40, 60 y 80 por ciento.
(b) Represente la densidad frente a composición en porcentaje en volumen.
(c) Escriba una ecuación que relacione la densidad (*d*) con el porcentaje en volumen de benceno (*V*) en las disoluciones de benceno-tolueno a 20 °C.

99. Los dos compuestos, cuyas estructuras se describen a continuación, son isómeros. Se obtienen juntos a partir del petróleo. El *meta*-xileno se utiliza en combustibles de aviación y en la fabricación de colorantes e insecticidas. La principal aplicación del *para*-xileno es la fabricación de resinas de poliéster y tejidos (por ejemplo dracón). Observe la eficacia de la destilación fraccionada como método de separación de estos dos xilenos. ¿Qué otro u otros métodos se podrían utilizar para separarlos?

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

meta-Xileno	*para*-Xileno
pf, −47,9 °C	pf, 13,3 °C
pe, 139,1 °C	pe, 138,4 °C
d, 0,864 g/mL	*d*, 0,861 g/mL

100. Las instrucciones que se encuentran en un contenedor de Prestone© (etilenglicol; pf, −12,6 °C, pe, 197,3 °C), indican los siguientes volúmenes de Prestone© para utilizarlo en la protección de un sistema de enfriamiento 12-qt frente a la congelación a diferentes temperaturas (el líquido remanente es agua): 10 °F, 3 qt; 0 °F, 4 qt; −15 °F, 5 qt; −34 °F, 6 qt. Como el punto de congelación del refrigerante se rebaja sucesivamente por el uso de Prestone©, ¿por qué no se utiliza incluso más de 6 qt de Prestone© (y proporcionalmente menos agua) para asegurar la máxima protección frente a la congelación?

101. Demuestre que:
(a) Para una disolución *acuosa diluida* el valor numérico de la molalidad es prácticamente igual al de la molaridad.
(b) En una disolución *diluida* la fracción molar del soluto es proporcional a la molalidad.
(c) En una disolución *acuosa diluida* la fracción molar del soluto es proporcional a la molaridad.

102. A 25 °C y bajo una presión de $O_2(g)$ de 1 atm, la solubilidad del $O_2(g)$ en agua es 28,31 mL/1,00 L de H_2O. Bajo una presión de $N_2(g)$ de 1 atm, la solubilidad del $N_2(g)$ a 25 °C es 14,34 mL/1,00 L de H_2O. La composición de la atmósfera es 78,08% de N_2 y 20,95% de O_2, en volumen. ¿Cuál es la composición del aire disuelto en agua a 25 °C, expresado como porcentajes en volumen de N_2 y de O_2?

103. En la Figura 14.13 observamos que cuando se representan los puntos de ebullición normal de disoluciones de benceno-tolueno en función de la fracción molar del benceno, las curvas de líquido y vapor señalan entre sí una región con forma de lente. Es decir, a diferencia de la Figura 14.12, la curva del líquido no es una línea recta. Utilice los datos de la Figura 14.13 y demuestre por cálculo la forma de la gráfica.

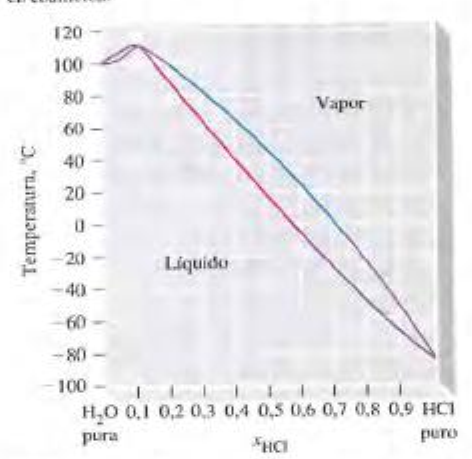
104. Se prepara una disolución saturada a 70 °C que contiene 32,0 g de $CuSO_4$ por 100,0 g de disolución. Después se enfría a 0 °C una muestra de 335 g de esta disolución y cristaliza $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Si la concentración de una disolución saturada a 0 °C es 12,5 g de $CuSO_4$/100 g de disolución, ¿qué masa debe obtenerse de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?
(*Sugerencia:* observe que la composición de la disolución se establece en función del $CuSO_4$ y que el sólido que cristaliza es el hidrato $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.)

Problemas de seminario

105. El aldehído cinámico es el constituyente principal del aceite de la canela que se obtiene de las ramas y hojas de los árboles de la canela procedentes de regiones tropicales. El aceite de cinamomo se utiliza en la producción de condimentos para alimentos, perfumes y cosméticos. El punto de ebullición normal del aldehído cinámico, C_9H_8O es 246,0 °C, pero a esta temperatura empieza a descomponerse. Como resultado, no puede purificarse por destilación simple. Un método que puede utilizarse en su lugar es la *destilación a vapor*. Una mezcla heterogénea de aldehído cinámico y agua se calienta hasta que la suma de las presiones de vapor de los dos líquidos se iguala a la presión atmosférica. En este momento, la temperatura permanece constante mientras el líquido se evapora. El vapor de la mezcla condensa obteniéndose dos líquidos inmiscibles; un líquido es prácticamente agua pura y el otro es aldehído cinámico. Las presiones de vapor del aldehído cinámico son: 1 mmHg a 76,1 °C; 5 mmHg a 105,8 °C; y 10 mmHg a 120,0 °C. Las presiones de vapor del agua se dan en la Tabla 13.2.
(a) ¿Cuál es la temperatura aproximada a la que se produce la destilación a vapor?
(b) La proporción de los dos líquidos condensados del vapor, es *independiente* de la composición de la mezcla líquida, mientras estén presentes los dos líquidos en la mezcla en ebullición. Justifíquelo.
(c) ¿Cuál de los dos líquidos, el agua o el aldehído cinámico, condensa en mayor cantidad, en masa? Justifíquelo.

106. El diagrama de fases de la figura adjunta es para mezclas de HCl y H_2O a una presión de 1 atm. La curva roja representa

los puntos de ebullición normal de las disoluciones de HCl(aq) con varias fracciones molares. La curva azul representa la composición de los vapores en equilibrio con las disoluciones en ebullición.



(a) A medida que una disolución que contiene $x_{HCl} = 0,50$ comience a hervir, el vapor ¿tendrá una fracción molar de HCl igual, menor, o mayor que 0,50? Explíquelo.
(b) En la ebullición de un líquido puro no hay cambio en la composición. Sin embargo, cuando una disolución de HCl(aq) hierve en un recipiente abierto, la composición cambia. Explique por qué sucede esto.
(c) Una disolución particular, el azeótropo, es una excepción a la observación del apartado (b); es decir, su composición permanece *invariable* durante la ebullición. ¿Cuál es la composición aproximada y el punto de ebullición de esta disolución?
(d) Una muestra de 5,00 mL del azeótropo (d = 1,099 g/mL) necesita 30,32 mL de NaOH 1,006 M para su valoración en una reacción ácido-base. Utilice estos datos para determinar un valor más preciso de la composición del azeótropo, expresado como fracción molar de HCl.

107. El dispositivo de laboratorio dibujado a continuación se llama *desecador*. Puede utilizarse para mantener una humedad relativa constante dentro de un recinto. El material o materiales utilizados para controlar la humedad relativa se colocan en el compartimento del fondo y la sustancia que se somete a una humedad relativa controlada se coloca en un recipiente sobre la plataforma.



(a) Si el material del compartimento del fondo es una disolución saturada de NaCl (aq) en contacto con NaCl(s), ¿cuál debe ser la humedad relativa aproximada en el recipiente a una temperatura de 20 °C? Obtenga la solubilidad del NaCl a partir de la Figura 14.8 y los datos de presión de vapor para el agua de la Tabla 13.2; utilice la definición de la ley de Raoult de la Sección 14.6 y la de la humedad relativa de la Sección 8.1; suponga que el NaCl está disociado completamente en sus iones.
(b) Si el material colocado en la plataforma es $CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$ seco, ¿será delicuescente el sólido? Explíquelo.
(*Sugerencia:* recurra a la discusión del comienzo de la Sección 14.7.)
(c) Para mantener $CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$ en estado seco en un desecador, la sustancia de la disolución saturada del compartimento del fondo, ¿debe tener una solubilidad en agua alta o baja? Justifique la respuesta.

108. Cada año, la terapia de rehidratación oral (TRO), la alimentación con una disolución de electrolitos, salva las vidas de innumerables niños en el mundo que sufren deshidratación grave como consecuencia de la diarrea. Un requisito de la disolución utilizada es que sea *isotónica* con la sangre humana.
(a) Una definición de disolución isotónica dada en el texto es que tiene la misma presión osmótica que la de NaCl(aq) 0,92% en (masa/volumen). Otra definición es la disolución que tiene un punto de congelación de −0,52 °C. Demuestre que estas dos definiciones coinciden razonablemente bien, dado que se están utilizando concentraciones de la disolución en lugar de actividades.
(b) Utilice la definición del punto de congelación del apartado (a) para demostrar que una disolución TRO que contiene 3,5 g de NaCl, 1,5 g de KCl, 2,9 g de $Na_3C_6H_5O_7$, citrato de sodio, y 20,0 g de $C_6H_{12}O_6$, glucosa, por litro cumple los requisitos de ser isotónica.
(*Sugerencia:* ¿cuáles de los solutos son no electrolitos y cuáles son electrolitos fuertes?)



Ejercicios multimedia

109. En la animación sobre la **Disolución de NaCl en agua** (*eCapítulo 14.1*), **(a)** ¿qué tipo de fuerzas intermoleculares están implicadas en la solvatación de este compuesto iónico? **(b)** ¿Cómo se vería afectada la disolución por un cambio en la polaridad del disolvente? **(c)** ¿Qué deduce del dicho "semejante disuelve a semejante"?

110. En la actividad sobre la **Entalpía de disolución** *(eCapítulo 14.3)*, se ilustra la disolución de cinco compuestos diferentes en agua. La disolución de algunos compuestos produce un aumento de temperatura, mientras que la disolución de otros muestra una disminución. **(a)** Justifique los diferentes comportamientos mediante una discusión de las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso. **(b)** ¿Qué tendencia se puede deducir al comparar esta serie de compuestos?

111. La difusión de agua a través de una membrana semipermeable se ilustra en la animación sobre **Ósmosis** *(eCapítulo 14.7)*. **(a)** En términos de movimiento molecular, ¿cómo influiría en el proceso un aumento de temperatura del sistema? **(b)** ¿Cuál es la relación cuantitativa entre la temperatura y la presión osmótica de una disolución?

112. En la actividad sobre **Elevación del punto de ebullición** para disoluciones de no electrolitos *(eCapítulo 14.8)*, la adición de masas similares de diferentes compuestos altera el punto de ebullición en diferente medida. ¿Cómo se relaciona esta observación con la naturaleza de las propiedades coligativas?

113. En la actividad sobre **Elevación del punto de ebullición** para disoluciones de electrolitos *(eCapítulo 14.9)*, **(a)** ¿cuál de los compuestos ilustrados produce un cambio mayor en el punto de ebullición? **(b)** ¿por qué tiene este compuesto estas características?

Tabla periódica de los elementos

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1,00794																	2 **He** 4,00260
3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,01218											5 **B** 10,811	6 **C** 12,011	7 **N** 14,0067	8 **O** 15,9994	9 **F** 18,9984	10 **Ne** 20,1797
11 **Na** 22,9898	12 **Mg** 24,3050											13 **Al** 26,9815	14 **Si** 28,0855	15 **P** 30,9738	16 **S** 32,066	17 **Cl** 35,4527	18 **Ar** 39,948
19 **K** 39,0983	20 **Ca** 40,078	21 **Sc** 44,9559	22 **Ti** 47,88	23 **V** 50,9415	24 **Cr** 51,9961	25 **Mn** 54,9381	26 **Fe** 55,847	27 **Co** 58,9332	28 **Ni** 58,693	29 **Cu** 63,546	30 **Zn** 65,39	31 **Ga** 69,723	32 **Ge** 72,61	33 **As** 74,9216	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,904	36 **Kr** 83,80
37 **Rb** 85,4678	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,9059	40 **Zr** 91,224	41 **Nb** 92,9064	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101,07	45 **Rb** 102,906	46 **Pd** 106,42	47 **Ag** 107,868	48 **Cd** 112,411	49 **In** 114,818	50 **Sn** 118,710	51 **Sb** 121,757	52 **Te** 127,60	53 **I** 126,904	54 **Xe** 131,29
55 **Cs** 132,905	56 **Ba** 137,327	57 ***La** 138,906	72 **Hf** 178,49	73 **Ta** 180,948	74 **W** 183,84	75 **Re** 186,207	76 **Os** 190,23	77 **Ir** 192,22	78 **Pt** 195,08	79 **Au** 196,967	80 **Hg** 200,59	81 **Tl** 204,383	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 208,980	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** 226,025	89 **Ac** 227,028	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (263)	107 **Bh** (262)	108 **Hs** (265)	109 **Mt** (266)	110 (269)	111 (272)	112 (272)		114 (287)		116 (289)		118 (293)

*Lantánidos	58 **Ce** 140,115	59 **Pr** 140,908	60 **Nd** 144,24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,36	63 **Eu** 151,965	64 **Gd** 157,25	65 **Tb** 158,925	66 **Dy** 162,50	67 **Ho** 164,930	68 **Er** 167,26	69 **Tm** 168,934	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 174,967
Actínidos	90 **Th** 232,038	91 **Pa** 231,036	92 **U** 238,029	93 **Np** 237,048	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (260)

Las masas atómicas son relativas al carbono-12. Para algunos elementos radiactivos, los números incluidos (entre paréntesis) son los números de masa de los isótopos más estables. El esquema de numeración de los grupos se explica en la página 50. Los metales son , y los no metales son . Los metaloides se indican por . Los gases nobles son . Los elementos 110, 111 y 112 todavía no tienen nombre.

15 Cinética química

Contenido



La descomposición del peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en H_2O y O_2 es una reacción muy exotérmica, fuertemente catalizada por el metal platino. En este capítulo se estudian la velocidad de esta descomposición y la naturaleza de la catálisis.

Al quemarse el combustible de un cohete, buscamos que se liberen rápidamente productos gaseosos y energía que proporcionen al cohete el máximo empuje. Almacenamos la leche en una nevera para retardar las reacciones químicas que la hacen estropearse. Las estrategias que estamos desarrollando para disminuir la velocidad de deterioro de la capa de ozono se basan en la eliminación de intermedios clave procedentes de los clorofluorocarbonos (CFCs), del ciclo de reacciones en que se consume el ozono. Todos estos ejemplos ilustran la importancia de la velocidad de las reacciones químicas. Además, la velocidad de una reacción depende del mecanismo de la reacción, es decir, de las sucesivas etapas moleculares que conducen de los reactivos a los productos. La *cinética química* se ocupa de la medida de las velocidades de reacción, de la predicción de estas velocidades y de cómo establecer los probables mecanismos de reacción a partir de los datos de velocidades de reacción.

Este capítulo comienza explicando el significado del término velocidad de una reacción y presentando algunas ideas sobre la medida de velocidades de reacción. A continuación, se introducen ecuaciones matemáticas, denominadas ecuaciones de velocidad, que relacionan las velocidades de reacción con las concentraciones de los reactivos. Finalmente, basándose en esta información, se vuelve a uno de los objetivos primordiales: establecer la relación entre las ecuaciones de velocidad y los mecanismos posibles de reacción.

15.1 La velocidad de una reacción química

El concepto de velocidad se refiere a algo que sucede en una unidad de tiempo. Un coche que viaja a 60 km/h, por ejemplo, recorre una distancia de 60 kilometros en una hora. Para las reacciones químicas, la velocidad de reacción describe la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo.

Para ilustrar este concepto, considere la reacción que comienza nada más introducir los iones Fe^{3+} y Sn^{2+} simultáneamente en una disolución acuosa.

$$2\,Fe^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \qquad (15.1)$$

▶ Recuerde que el símbolo [ ] significa "la molaridad de". Recuerde también que Δ significa "la variación de", es decir, el valor final menos el valor inicial.



Animación sobre las velocidades de cambio

Suponga que pasados 38,5 s la concentración de $[Fe^{2+}]$ es 0,0010 M. En un período de tiempo, $\Delta t = 38{,}5$ s, la *variación* de la concentración de Fe^{2+} que podemos representar como $\Delta[Fe^{2+}]$, es $\Delta[Fe^{2+}] = 0{,}0010\text{ M} - 0 = 0{,}0010$ M. La velocidad *media* de formación de Fe^{2+} durante este intervalo de tiempo es la variación de la concentración de Fe^{2+} dividida por el tiempo transcurrido.

$$\text{velocidad de formación de } Fe^{2+} = \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0{,}0010\text{ M}}{38{,}5\text{ s}} = 2{,}6 \times 10^{-5}\text{ M s}^{-1}$$

¿Cómo ha cambiado la concentración de Sn^{4+} en los 38,5 s que hemos estado controlando la concentración de Fe^{2+}? Es fácil ver que pasados 38,5 s, $\Delta[Sn^{4+}]$ será $0{,}00050\text{ M} - 0 = 0{,}00050$ M. Como sólo se produce *un* ion Sn^{4+} por cada *dos* iones Fe^{2+}, el aumento de $[Sn^{4+}]$ será sólo la mitad del aumento de $[Fe^{2+}]$. Por tanto, la velocidad de formación de Sn^{4+} es $1{,}3 \times 10^{-5}$ mol por litro y segundo.

$$\text{velocidad de formación de } Sn^{4+} = 1{,}3 \times 10^{-5}\text{ M s}^{-1}$$

También puede seguirse la reacción controlando las concentraciones de los reactivos. Así la cantidad de Fe^{3+} consumida es igual a la cantidad de Fe^{2+} producida. La *variación* de la concentración de Fe^{3+} es $\Delta[Fe^{3+}] = -0{,}0010$ M. La velocidad media de desaparición de Fe^{3+} en la reacción viene dada por la expresión

$$\text{velocidad de desaparición de } Fe^{3+} = \frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = \frac{-0{,}0010\text{ M}}{38{,}5\text{ s}} = -2{,}6 \times 10^{-5}\text{ M s}^{-1}$$

La velocidad de desaparición es *negativa* porque la concentración disminuye con el tiempo, es decir, la concentración después de un cierto período de tiempo es inferior a la que había inicialmente. Del mismo modo que se ha expresado la velocidad de formación de Sn^{4+} en función de la de Fe^{2+}, se puede expresar la velocidad de desaparición de Sn^{2+} en función de la de Fe^{3+}, es decir, la velocidad de desaparición de Sn^{2+} es la mitad de la de Fe^{3+}, obteniéndose

$$\text{velocidad de desaparición de } Sn^{2+} = -1{,}3 \times 10^{-5}\text{ M s}^{-1}$$

¿Cuál de las cuatro velocidades que hemos obtenido debe utilizarse como velocidad de la reacción (15.1)? Para evitar ambigüedades, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) recomienda definir una velocidad de reacción *general*, que para la reacción hipotética representada por la ecuación ajustada,

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow g\text{G} + h\text{H}$$

es

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{g}\frac{\Delta[G]}{\Delta t} = \frac{1}{h}\frac{\Delta[H]}{\Delta t} \quad (15.2)$$

En esta expresión, se toman los valores de las velocidades de desaparición *cambiados de signo*, valores positivos de las velocidades de formación y se *dividen* todos ellos por los respectivos coeficientes estequiométricos en la ecuación ajustada. El resultado es un único valor positivo, que denominamos **velocidad de reacción**. Así, se puede escribir para la reacción (15.1)

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[Fe^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Sn^{2+}]}{\Delta t}$$
$$= \frac{1}{2}\frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Sn^{4+}]}{\Delta t} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{M\ s^{-1}}$$

EJEMPLO 15.1

Expresión de la velocidad de una reacción. Suponga que en un instante determinado del transcurso de la reacción

$$A + 3\,B \longrightarrow 2\,C + 2\,D$$

$[B] = 0{,}9986$ M y que 13,20 min más tarde $[B] = 0{,}9746$ M. ¿Cuál es la velocidad de reacción media durante este período de tiempo, expresada en $\mathrm{M\ s^{-1}}$?

Solución

La velocidad de desaparición de B es la *variación* de la molaridad, $\Delta[B]$, dividida por el intervalo de tiempo Δt correspondiente a esta variación, $\Delta[B] = 0{,}9746\ \mathrm{M} - 0{,}9986\ \mathrm{M} = -0{,}0240$ M; $\Delta t = 13{,}20$ min, y

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \times \frac{-0{,}0240\ \mathrm{M}}{13{,}20\ \mathrm{min}} = 6{,}06 \times 10^{-4}\ \mathrm{M\ min^{-1}}$$

Para expresar la velocidad de reacción en moles por litro y segundo es necesario convertir $\mathrm{min^{-1}}$ en $\mathrm{s^{-1}}$. Para ello se utiliza el factor de conversión 1min/60 s.

$$\text{velocidad de reacción} = 6{,}06 \times 10^{-4}\ \mathrm{M\ min^{-1}} \times \frac{1\ \mathrm{min}}{60\ \mathrm{s}} = 1{,}01 \times 10^{-5}\ \mathrm{M\ s^{-1}}$$

También podríamos haber convertido 13,20 min en 792 s y haber utilizado $\Delta t = 729$ s para calcular la velocidad de reacción.

Ejemplo práctico A: En un instante determinado del transcurso de la reacción $2\,A + B \longrightarrow C + D$, $[A] = 0{,}3629$ M. Pasados 8,25 min $[A] = 0{,}3187$ M. ¿Cuál es la velocidad de reacción media durante este intervalo de tiempo, expresada en $\mathrm{M\ s^{-1}}$?

Ejemplo práctico B: En la reacción $2\,A \longrightarrow 3\,B$, $[A]$ disminuye desde 0,5684 M hasta 0,5522 M en 2,50 min. ¿Cuál es la velocidad media de formación de B durante este intervalo de tiempo, expresada en $\mathrm{M\ s^{-1}}$?

15.2 Medida de velocidades de reacción

Para determinar una velocidad de reacción es necesario medir las variaciones de la concentración con el tiempo. Un intervalo de tiempo puede medirse con cualquier tipo de cronómetro, pero, ¿cómo se pueden medir las variaciones de concentración durante una reacción química? Por otra parte ¿por qué hemos utilizado el término *velocidad media* al referirnos a la velocidad de reacción? Estas son dos de las preguntas que serán contestadas en esta sección.

RECUERDE
que según la expresión (15.2) la velocidad de esta reacción puede expresarse como velocidad de desaparición del H_2O_2 o como $2 \times$ velocidad de formación del $O_2(g)$. ▶

Seguimiento de una reacción química

Un antiséptico muy utilizado es la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3 por ciento, la acción antiséptica se debe a la liberación de $O_2(g)$ al descomponerse el H_2O_2. El $O_2(g)$ abandona la disolución de $H_2O_2(aq)$ y finalmente la reacción transcurre por completo.*

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad (15.3)$$

Podemos seguir el avance de la reacción centrándonos, o en la formación del $O_2(g)$ o en la desaparición de H_2O_2. Es decir, podemos

- Medir los volúmenes de $O_2(g)$ producidos a distintos tiempos (*veáse* la Figura 15.1) y establecer la relación entre estos volúmenes y la disminuición de la concentración de H_2O_2.
- Tomar de vez en cuando pequeñas muestras de la mezcla de reacción y analizar el contenido en H_2O_2 de estas muestras. Esto puede hacerse, por ejemplo, valorando con una disolución de $KMnO_4$ en medio ácido. La ecuación iónica neta para esta reacción de oxidación-reducción es

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2(g) \qquad (15.4)$$

La Tabla 15.1 proporciona datos para la descomposición del H_2O_2 y la Figura 15.2 muestra datos similares de forma gráfica.



▲ **FIGURA 15.1**
Dispositivo experimental para determinar la velocidad de descomposición del H_2O_2
El gas oxígeno liberado en la mezcla de reacción se retiene y se mide el volumen en una bureta de gases. A partir de este volumen, puede calcularse la cantidad de H_2O_2 consumida y la concentración de H_2O_2 que permanece sin reaccionar.

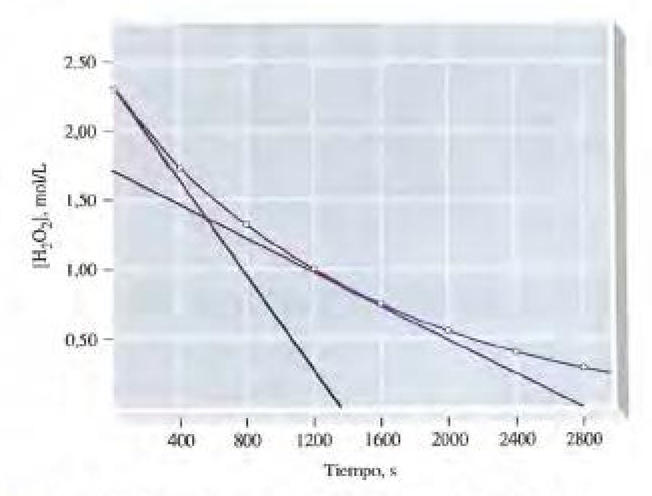


FIGURA 15.2 Representación gráfica de los datos cinéticos de la reacción:
$$H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
Esta es la forma habitual de representar los datos de concentración frente a tiempo. Las velocidades de reacción se determinan a partir de las pendientes de las tangentes. La línea azul tiene una pendiente de $-1{,}70$ M/2800 s $= -6{,}1 \times 10^{-4}$ M s^{-1}. La pendiente de la línea negra y su relación con la velocidad inicial de la reacción se describen en el Ejemplo 15.2.

TABLA 15.1
Descomposición del H_2O_2

Tiempo, s	$[H_2O_2]$, M
0	2,32
200	2,01
400	1,72
600	1,49
1200	0,98
1800	0,62
3000	0,25

* Aunque la reacción (15.3) transcurre por completo, lo hace muy lentamente. Generalmente se utiliza un catalizador para acelerar la reacción. Describiremos la función del catalizador en esta reacción en la Sección 15.11. Cuando se aplica a una herida $H_2O_2(aq)$, la enzima catalasa de los peroxisomas de la sangre cataliza su descomposición.

La velocidad de reacción expresada como una variación de concentración en un intervalo de tiempo



En la Tabla 15.2 se dan varios datos en azul tomados de la Figura 15.2. La columna III da las molaridades del H_2O_2 medidas a los tiempos indicados en la columna I. La columna II muestra el intervalo de tiempo *arbitrario* que hemos elegido, 400 s. La columna IV proporciona las variaciones de concentración que tienen lugar para cada intervalo de 400 s. Las velocidades de reacción, expresadas como velocidades de desparición del H_2O_2 cambiadas de signo, se dan en la columna V. Los datos indican que la velocidad de reacción no es constante: cuanto más pequeña es la concentración que queda de H_2O_2, más lentamente tiene lugar la reacción.

TABLA 15.2 Descomposición del H_2O_2. Datos cinéticos obtenidos a partir de los experimentales

I Tiempo, s	II Δt, s	III $[H_2O_2]$, M	IV $\Delta[H_2O_2]$, M	V Velocidad de reacción $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t$, M s^{-1}
0		2,32		
	400		−0,60	$15,0 \times 10^{-4}$
400		1,72		
	400		−0,42	$10,5 \times 10^{-4}$
800		1,30		
	400		−0,32	$8,0 \times 10^{-4}$
1200		0,98		
	400		−0,25	$6,3 \times 10^{-4}$
1600		0,73		
	400		−0,19	$4,8 \times 10^{-4}$
2000		0,54		
	400		−0,15	$3,8 \times 10^{-4}$
2400		0,39		
	400		−0,11	$2,8 \times 10^{-4}$
2800		0,28		

La velocidad de reacción expresada como la pendiente de una tangente

Cuando expresamos la velocidad de reacción como $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t$, obtenemos simplemente un valor *medio* para el intervalo de tiempo Δt. Por ejemplo, en el intervalo de 1200 a 1600 s el valor medio de la velocidad es $6,3 \times 10^{-4}$ M s^{-1} (cuarto valor de la columna V en la Tabla 15.2). Podemos pensar que este es el valor de la velocidad de reacción en la mitad del intervalo, a 1400 s. Podríamos también haber elegido $\Delta t = 200$ s en la Tabla 15.2. En este caso, para obtener la velocidad de reacción a $t = 1400$ s utilizaríamos los datos de concentraciones a $t = 1300$ s y $t = 1500$ s. La velocidad de reacción sería un poco menor que $6,3 \times 10^{-4}$ M s^{-1}. Cuanto más pequeño sea el intervalo elegido, más nos acercaremos al verdadero valor de la velocidad a $t = 1400$ s. Cuando Δt tiende a 0 s, la velocidad de reacción tiende al *valor opuesto de la pendiente de la línea tangente* a la curva de la Figura 15.2. La velocidad de la reacción determinada a partir de la pendiente de la tangente en un gráfico concentración-tiempo es la **velocidad de reacción instantánea** en el punto de la reacción en el que se dibuja la tangente. La mejor estimación de la velocidad de reacción del H_2O_2 a 1400 s se obtiene a partir de la pendiente de la línea tangente azul de la Figura 15.2: $-(-6,1 \times 10^{-4}\ \text{M s}^{-1}) = 6,1 \times 10^{-4}\ \text{M s}^{-1}$.

Para entender mejor la diferencia entre las velocidades de reacción medias e instantáneas, piense en hacer un recorrido por carretera de 160 kilómetros en 2,00 h. La velo-



¿Está preguntándose...?

¿Hay alguna manera de indicar mediante un símbolo si una velocidad de reacción es una velocidad media o una velocidad instantánea?

Si conoce el cálculo diferencial, probablemente conocerá la respuesta. Si la velocidad de la reacción (15.3) se expresa como

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

En esta expresión se pueden sustituir los incrementos por las diferenciales $d[H_2O_2]$ y dt obteniéndose

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt}$$

Por tanto, la notación con incrementos (sin tomar el límite $\Delta t \longrightarrow 0$) indica velocidad *media* y la notación diferencial velocidad *instantánea*.

▶ Aunque la velocidad media de un vehículo no exceda el límite de velocidad, podemos tener una multa por una velocidad instantánea excesiva.

cidad *media* es 80 km/h. La velocidad *instantánea* es la lectura del velocímetro en cualquier instante.

Velocidad de reacción inicial

A veces deseamos simplemente conocer la velocidad de reacción cuando los reactivos se ponen inicialmente en contacto, es decir, la **velocidad de reacción inicial**. Una manera de obtener este valor es a partir de la tangente en el gráfico concentración-tiempo para $t = 0$. Otra manera consiste en medir la concentración de los reactivos elegidos tan pronto como sea posible una vez mezclados, obteniendo así Δ[reactivos] para un intervalo de tiempo muy pequeño (Δt) a prácticamente $t = 0$. Estas dos posibilidades conducen al mismo resultado, si nos limitamos al intervalo de tiempo en que la tangente y la curva concentración-tiempo prácticamente coinciden. En la Figura 15.2 esto sucede durante aproximadamente los primeros 200 s.

EJEMPLO 15.2

Determinación y utilización de una velocidad de reacción inicial. A partir de los datos de la Tabla 15.1 y de la Figura 15.2 para la descomposición del H_2O_2, **(a)** determine la velocidad inicial de la reacción y **(b)** $[H_2O_2]$, a $t = 100$ s.

Solución

(a) Para determinar la velocidad de reacción inicial a partir de la pendiente de la recta tangente, utilizamos las intersecciones con los ejes de la recta tangente negra: $t = 0$, $[H_2O_2] = 2{,}32$ M; $t = 1360$ s, $[H_2O_2] = 0$.

$$\text{velocidad inicial de reacción} = -\text{ (pendiente de la tangente)} = \frac{-(0 - 2{,}32)\text{ M}}{(1360 - 0)\text{ s}}$$

$$= 1{,}71 \times 10^{-3}\text{ M s}^{-1}$$

Otro método alternativo consiste en utilizar datos de la Tabla 15.1: $[H_2O_2] = 2{,}32$ M a $t = 0$ y $[H_2O_2] = 2{,}01$ M a $t = 200$ s.

$$\text{velocidad inicial} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-(2{,}01 - 2{,}32)\text{ M}}{200\text{ s}}$$

$$= 1{,}6 \times 10^{-3}\text{ M s}^{-1}$$

Otra razón a favor del método gráfico es que tiende a minimizar el efecto de los errores que podrían tener los puntos correspondientes a cada dato. ▶

La concordancia entre ambos métodos es bastante buena, aunque podría mejorar si el intervalo de tiempo fuese menor de 200 s. El resultado más preciso es presu-

miblemente el basado en la tangente, puesto que está expresado con más cifras significativas. Por otra parte, la fiabilidad de la tangente depende del cuidado con que haya sido trazada.

(b) Suponemos que la velocidad determinada en (a) se mantiene prácticamente constante durante al menos 100 s. Como

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

entonces

$$1{,}71 \times 10^{-3}\ \text{M s}^{-1} = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{100\ \text{s}}$$

$$-(1{,}71 \times 10^{-3}\ \text{M s}^{-1})(100\ \text{s}) = \Delta[H_2O_2] = [H_2O_2]_t - [H_2O_2]_0$$

$$-1{,}71 \times 10^{-1}\ \text{M} = [H_2O_2]_t - 2{,}32\ \text{M}$$

$$[H_2O_2]_t = 2{,}32\ \text{M} - 0{,}17\ \text{M} = 2{,}15\ \text{M}$$

Ejemplo práctico A: Determine para la reacción (15.3) **(a)** la velocidad *instantánea* de la reacción a 2400 s y **(b)** $[H_2O_2]$ a 2450 s.

(*Sugerencia:* suponga que la velocidad a 2400 s se mantiene constante durante los siguientes 50 s.)

Ejemplo práctico B: Utilizando *solamente* datos de la Tabla 15.2 determine $[H_2O_2]$ para $t = 100$ s. Compare este valor con el calculado en el Ejemplo 15.2b. Explique los motivos de la diferencia observada.

15.3 Dependencia de las velocidades de reacción con la concentración. Ecuación de velocidad

Uno de los objetivos en el estudio de la cinética química es la obtención de una ecuación que pueda utilizarse para predecir la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos. Esta ecuación, determinada experimentalmente, se denomina **ecuación de velocidad**.

Considere la reacción hipotética

$$aA + bB \cdots \longrightarrow gG + hH \cdots \qquad (15.5)$$

donde $a, b,$...son los coeficientes de la ecuación ajustada. Frecuentemente se puede expresar la velocidad de esta reacción como*

$$\text{velocidad de reacción} = k[A]^m[B]^n \cdots \qquad (15.6)$$

Los términos [A], [B], ... son las molaridades de los reactivos. Los exponentes, $m, n,$... son generalmente números enteros positivos y pequeños, aunque en algunos casos pueden ser cero o números fraccionarios y/o negativos. Generalmente *no* están relacionados con los coeficientes estequiométricos $a, b,$..., es decir, frecuentemente $m \neq a, n \neq b$, y así sucesivamente.

El término *orden* se utiliza de dos maneras para describir una velocidad de reacción: (1) Si $m = 1$, se dice que la reacción es de *primer orden con respecto a A*. Si $n = 2$, la reacción es de *segundo orden con respecto a B*, y así sucesivamente. (2) El **orden de reacción** *total* es la suma de todos los exponentes: $m + n + \cdots$. La constante de proporcionalidad k relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos y se denomina **constante de velocidad** de la reacción. Su valor depende de la reacción propiamente dicha, de la presencia de un catalizador (si lo hubiere) y de la temperatura.

* Se supone que la reacción (15.5) transcurre por completo. Si la reacción es reversible, la ecuación de velocidad es más compleja que la (15.6). Esta ecuación, sin embargo, puede utilizarse incluso para calcular velocidades *iniciales* de reacciones reversibles porque en los instantes iniciales de la reacción no hay productos suficientes para que la reacción transcurra en sentido inverso de forma apreciable.

Cuanto mayor sea el valor de k, más rápido tendrá lugar la reacción. Las unidades de k dependen del orden de la reacción (es decir, de los valores de los exponentes $m, n, \ldots$).

A partir de la ecuación de velocidad se puede

- calcular las velocidades de la reacción conocidas las concentraciones de los reactivos,
- obtener una ecuación que exprese la concentración de un reactivo en función del tiempo.

Pero, ¿cómo puede establecerse la ecuación de velocidad? Se necesita utilizar datos *experimentales* como los descritos en la Sección 15.2. El método que se describe a continuación está especialmente indicado.

Método de las velocidades iniciales

Como su nombre implica, este método requiere trabajar con las velocidades *iniciales* de la reacción. Como ejemplo, veamos una reaccción específica, la que tiene lugar entre el mercurio(II) y el ion oxalato.

$$2\ HgCl_2(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow 2\ Cl^-(aq) + 2\ CO_2(g) + Hg_2Cl_2(s) \qquad (15.7)$$

Se puede escribir para esta reacción una ecuación de velocidad de prueba

$$\text{velocidad de reacción} = k[HgCl_2]^m[C_2O_4^{2-}]^n \qquad (15.8)$$

La reacción puede seguirse midiendo la cantidad de $Hg_2Cl_2(s)$ formada en función del tiempo. En la Tabla 15.3 se dan datos basados en la velocidad de formación de Hg_2Cl_2 o en la velocidad de desaparición de $C_2O_4^{2-}$. En el Ejemplo 15.3 se utilizan estos datos para ilustrar el método de las velocidades iniciales.

TABLA 15.3 Datos cinéticos para la reacción: $2\ HgCl_2 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\ Cl^- + 2\ CO_2 + Hg_2Cl_2$

Experimento	$[HgCl_2]$, M	$[C_2O_4^{2-}]$, M	Velocidad inicial, $M\ min^{-1}$
1	$[HgCl_2]_1 = 0{,}105$	$[C_2O_4^{2-}]_1 = 0{,}15$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
2	$[HgCl_2]_2 = 0{,}105$	$[C_2O_4^{2-}]_2 = 0{,}30$	$7{,}1 \times 10^{-5}$
3	$[HgCl_2]_3 = 0{,}052$	$[C_2O_4^{2-}]_3 = 0{,}30$	$3{,}5 \times 10^{-5}$

EJEMPLO 15.3

Determinación del orden de una reacción por el método de las velocidades iniciales. Utilice los datos de la Tabla 15.3 para establecer el orden de la reacción (15.7) con respecto a $HgCl_2$ y $C_2O_4^{2-}$ y también el orden total de la reacción.

Solución

Es necesario determinar los valores de m y n en la Ecuación (15.8). Al comparar los experimentos 2 y 3, se observa que $[HgCl_2]$ prácticamente se duplica (0,105 M ≈ 2 × 0,052 M) mientras que $[C_2O_4^{2-}]$ se mantiene constante (en 0,30 M). Observe también que $R_2 = 2 \times R_3$ ($7{,}1 \times 10^{-5} \approx 2 \times 3{,}5 \times 10^{-5}$). En la ecuación de velocidad siguiente, en vez de utilizar las concentraciones y velocidades reales, se trabaja con sus símbolos.

$$R_2 = k \times [HgCl_2]_2^m \times [C_2O_4^{2-}]_2^n = k \times (2 \times [HgCl_2]_3)^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n$$

$$R_3 = k \times [HgCl_2]_3^m \times [C_2O_4^{2-}]_3^n$$

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{2 \times \cancel{R_3}}{\cancel{R_3}} = 2 = \frac{\cancel{k} \times 2^m \times \cancel{[HgCl_2]_3^m} \times \cancel{[C_2O_4^{2-}]_3^n}}{\cancel{k} \times \cancel{[HgCl_2]_3^m} \times \cancel{[C_2O_4^{2-}]_3^n}} = 2^m$$

Para que $2m = 2$, $m = 1$.

Para determinar el valor de n, se puede calcular la relación R_2/R_1. Ahora, $[C_2O_4^{2-}]$ se duplica y $[HgCl_2]$ se mantiene constante. Utilicemos esta vez las concentraciones reales en vez de los símbolos. Además, ahora tenemos el valor $m = 1$.

$$R_2 = k \times [HgCl_2]_2^1 \times [C_2O_4^{2-}]_2^n = k \times (0{,}105)^1 \times (2 \times 0{,}15)^n$$
$$R_1 = k \times [HgCl_2]_1^1 \times [C_2O_4^{2-}]_1^n = k \times (0{,}105)^1 \times (0{,}15)^n$$
$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{7{,}1 \times 10^{-5}}{1{,}8 \times 10^{-5}} \approx 4 = \frac{\cancel{k} \times \cancel{(0{,}105)^1} \times 2^n \times \cancel{(0{,}15)^n}}{\cancel{k} \times \cancel{(0{,}105)^1} \times \cancel{(0{,}15)^n}} = 2^n$$

Para que $2^n = 4$, $n = 2$.

Resumiendo, la reacción es de *primer* orden en $HgCl_2$ ($m = 1$), de *segundo* orden en $C_2O_4^{2-}$ ($n = 2$), y de *tercer* orden total ($m + n = 1 + 2 = 3$).

Ejemplo práctico A: La descomposición del N_2O_5 viene dada por la siguiente ecuación:

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$$

Para un valor inicial $[N_2O_5] = 3{,}15$ M, la velocidad de reacción inicial es $5{,}45 \times 10^{-5}$ M s^{-1}, y cuando $[N_2O_5] = 0{,}78$ M, la velocidad de reacción inicial es $1{,}35 \times 10^{-5}$ M s^{-1}. Determine el orden de esta reacción de descomposición.

Ejemplo práctico B: Considere un hipotético experimento 4 en la Tabla 15.3 cuyas condiciones iniciales son $[HgCl_2]_4 = 0{,}025$ M y $[C_2O_4^{2-}]_4 = 0{,}045$ M. Prediga la velocidad inicial de la reacción.

(*Sugerencia:* trabaje con una razón de dos velocidades iniciales pero ahora con valores conocidos de m y n.)

En el Ejemplo 15.3 hicimos una observación importante: si una reacción es de *primer orden* en uno de los reactivos, al duplicarse la concentración inicial de ese reactivo, se duplica la velocidad de reacción inicial. A continuación se da el efecto general de *duplicar* la concentración de un reactivo, mientras se mantienen constantes las concentraciones de los otros reactivos:

- Orden *cero* respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial *no cambia*.
- Reacción de *primer* orden respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial se *duplica*.
- Reacción de *segundo* orden respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial se *multiplica por cuatro*.
- Reacción de *tercer* orden respecto a ese reactivo: la velocidad de reacción inicial se *multiplica por ocho*.

La forma de la ecuación de velocidad de una reacción determina las unidades de la constante de velocidad k. El miembro de la izquierda de la ecuación de velocidad tiene unidades de M (tiempo)$^{-1}$, las unidades de k deben ser tales que el miembro de la derecha también tenga, después de simplificar, unidades de M (tiempo)$^{-1}$. Así, para la ecuación de velocidad del Ejemplo 15.3,

ley de velocidad:	velocidad de reacción =	k ×	$[HgCl_2]$ ×	$[C_2O_4^{2-}]^2$	
unidades:	M min^{-1}	M^{-2} min^{-1}	M	M^2	

Una vez que tenemos los exponentes en una ecuación de velocidad, podemos determinar el valor de la constante de velocidad k. Para ello, sólo se necesita la velocidad de reacción correspondiente a unas concentraciones iniciales conocidas de los reactivos, como se explica en el Ejemplo 15.4.

EJEMPLO 15.4

Utilización de la ecuación de velocidad. Utilice los resultados del Ejemplo 15.3 y los datos de la Tabla 15.3 para establecer el valor de k en la ecuación de velocidad (15.8).

Solución

Se pueden utilizar datos de cualquiera de los tres experimentos de la Tabla 15.3, junto con los valores $m = 1$ y $n = 2$. Primero, se despeja k en la Ecuación (15.8).

$$k = \frac{R_1}{[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2} = \frac{1{,}8 \times 10^{-5}\ M\ min^{-1}}{0{,}105\ M \times (0{,}15)^2\ M^2}$$

$$= 7{,}6 \times 10^{-3}\ M^{-2}\ min^{-1}$$

Ejemplo práctico A: Una reacción tiene la ecuación de velocidad: velocidad $= k[A]^2[B]$. Cuando $[A] = 1{,}12$ M y $[B] = 0{,}87$ M, la velocidad de reacción es $= 4{,}78 \times 10^{-2}$ M s^{-1}. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la velocidad de la reacción (15.7) cuando $[HgCl_2] = 0{,}050$ M y $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}025$ M?

RECUERDE ▶ que si los datos de velocidades de la Tabla 15.3 se basasen en la desaparición de $HgCl_2$ en vez de la de $C_2O_4^{2-}$, R_1 sería el doble. En ese caso k para la velocidad de reacción general debería basarse en $-\frac{1}{2} \times$ (velocidad de desaparición de $HgCl_2$).

¿Está preguntándose...?

¿Cuál es exactamente la diferencia entre la velocidad de una reacción y la constante de velocidad de una reacción?

Muchos estudiantes tienen problemas con esta distinción. Recuerde que, una *velocidad de reacción* indica cómo cambia la cantidad de un reactivo o producto con el tiempo y se suele expresar en moles por litro y por tiempo. Una velocidad de reacción puede establecerse mediante una expresión del tipo $-\Delta[A]/\Delta t$, a partir de una tangente en un gráfico concentración-tiempo y por cálculo a partir de una ecuación de velocidad. En la mayor parte de los casos, la velocidad de una reacción depende en gran medida de las concentraciones de los reactivos.

La *constante de velocidad* de una reacción (k) relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos. Generalmente no es en sí misma una velocidad de reacción, pero puede utilizarse para calcular velocidades de reacción. Una vez que se establece el valor de k a una temperatura dada, *este valor queda fijado.* Mientras que las unidades de las velocidades de reacción no dependen del orden de la reacción, las de k sí dependen, como se verá en las tres secciones siguientes.

En la Sección 15.9 se estudia la dependencia de k con la temperatura. ▶

15.4 Reacciones de orden cero

Una **reacción de orden cero** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n + \cdots$ es igual a 0. Como ejemplo, consideremos una reacción en la que un sólo reactivo A se descompone en productos.

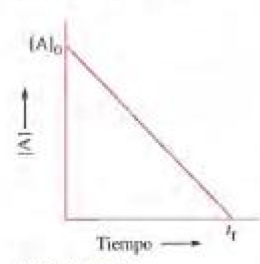
$$A \longrightarrow productos$$

Si la reacción es de orden cero, la ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad de reacción} = k[A]^0 = k = \text{constante} \qquad (15.9)$$

Otras características de estas reacción de orden cero son

- El gráfico concentración-tiempo es una línea recta de pendiente *negativa* (*véase* la Figura 15.3).
- La velocidad de reacción, que es igual a k y permanece constante en el transcurso de la reacción, es la pendiente de esta recta *cambiada de signo.*
- Las unidades de k son las mismas que las de la velocidad de reacción; mol L^{-1} (tiempo)$^{-1}$, por ejemplo, mol L^{-1} s^{-1} o M s^{-1}.



▲ **FIGURA 15.3**
Una reacción de orden cero: A ⟶ productos
La concentración inicial del reactivo A es $[A]_0$, es decir, $[A] = [A]_0$ para $t = 0$. [A] disminuye a velocidad constante hasta que cesa la reacción. Esto sucede para el tiempo t_f, cuando $[A] = 0$. La pendiente de la línea es $(0 - [A]_0)/(t_f - 0) = -[A]_0/t_f$. La constante de velocidad es la pendiente *cambiada de signo*: $k = -\text{pendiente} = [A]_0/t_f$.

La Ecuación (15.9) es la *ecuación de velocidad* para una reacción de orden cero. Otra ecuación útil es la denominada **ecuación integrada de velocidad,** que expresa la con-

▶ Los ejemplos más importantes de reacciones de orden cero se encuentran quizás en la actividad de las enzimas. Las reacciones catalizadas por enzimas se verán en la Sección 15.11.

centración de un reactivo en función del tiempo. Podemos establecer esta ecuación con bastante facilidad a partir del gráfico de la Figura 15.3. Comencemos con la ecuación general de una línea recta

$$y = mx + b$$

y sustituyamos $y = [A]_t$ (la concentración de A para un tiempo cualquiera t); $x = t$ (tiempo); $b = [A]_0$ (la concentración inicial de A para el tiempo $t = 0$); y $m = -k$ (m, pendiente de la línea recta, se obtiene como se indica en la Figura 15.3).

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \qquad (15.10)$$



¿Está preguntándose...?

¿Tiene algo que ver el cálculo integral con el término ecuación de velocidad "integrada"?

Como podría esperarse, la respuesta es afirmativa. La velocidad de reacción para una ecuación de velocidad como la (15.9) es una velocidad instantánea, que puede representarse mediante diferenciales, como se vió en el apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 15.2. Cuando se sustituye la velocidad de reacción en la ecuación de velocidad de una reacción de orden cero por $-d[A]/dt$ se obtiene la ecuación $-d[A]/dt = k$. Si se separan las variables se obtiene $d[A] = -kdt$. Ahora se puede aplicar el método del cálculo integral y obtener sucesivamente las siguientes ecuaciones. La última de ellas es la ecuación de velocidad integrada para una reacción de orden cero, Ecuación (15.10).

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt, \qquad [A]_t - [A]_0 = -kt, \qquad [A]_t = -kt + [A]_0 \qquad (15.10)$$

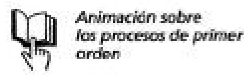
15.5 Reacciones de primer orden

Una **reacción de primer orden** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n \cdots$ es igual a 1. Un tipo muy frecuente de reacciones de primer orden y el único que consideraremos en este texto, es aquel en que un único reactivo se descompone en productos. La reacción (15.3), reacción de descomposición del H_2O_2 descrita en la Sección 15.2,

$$H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$$

es una reacción de primer orden. La velocidad de reacción depende de la concentración de H_2O_2 elevada a la potencia *unidad*, es decir,

$$\text{velocidad de reacción} = k[H_2O_2] \qquad (15.11)$$



Es fácil establecer que la reacción (15.3) es de primer orden mediante el método de las velocidades iniciales, pero hay otras maneras de reconocer una reacción de primer orden.

Ecuación integrada de velocidad para una reacción de primer orden

Comencemos nuestra discusión sobre las reacciones de primer orden, al igual que hicimos para las reacciones de orden cero, examinando una reacción hipotética

$$A \longrightarrow \text{productos}$$

cuya ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad de reacción} = k[A] \qquad (15.12)$$

La ecuación *integrada* de velocidad para esta reacción de primer orden se puede obtener aplicando en la Ecuación (15.12) la técnica de cálculo de la *integración*. La obtención de esta expresión se muestra en el siguiente apartado *¿Está preguntándose...?*, y el resultado es

RECUERDE
que debido a la dispersión de los datos experimentales en un gráfico lineal el valor de k obtenido a partir de la Ecuación (15.13) pueder ser menos preciso que el obtenido a partir de la pendiente de la recta. ▶

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad \text{o} \qquad \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \qquad (15.13)$$

$[A]_t$ es la concentración de A para el tiempo t, $[A]_0$ es la concentración para $t = 0$ y k es la constante de velocidad. Como los logaritmos de los números son adimensionales, el producto $-k \times t$ también debe serlo. Esto significa que las unidades de k en una reacción de primer orden son (tiempo)$^{-1}$, como por ejemplo s^{-1} o min^{-1}. La Ecuación (15.13) es la de una línea recta

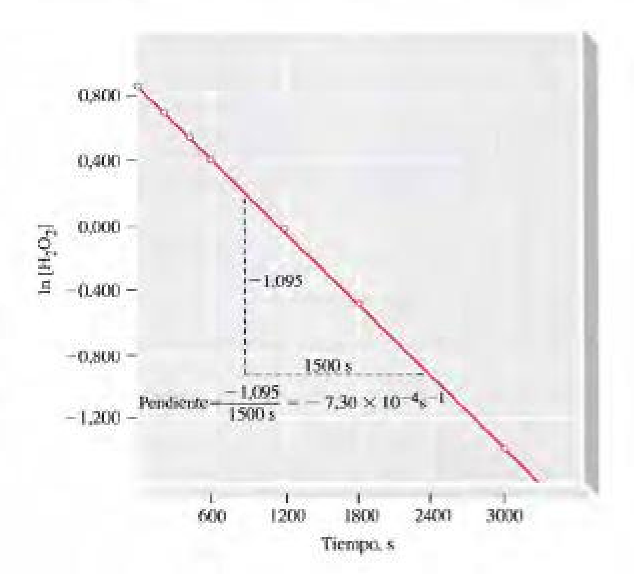
Ecuación de una línea recta

$$\underbrace{\ln[A]_t}_{y} = \underbrace{(-k)t}_{m \cdot x} + \underbrace{\ln[A]_0}_{b}$$

Una prueba sencilla para reconocer una reacción de primer orden consiste en representar el logaritmo neperiano de la concentración de un reactivo frente al tiempo y ver si el gráfico es lineal. En la Figura 15.4 se representan los datos de la Tabla 15.1 y se obtiene la constante de velocidad a partir de la pendiente de la recta: $k = -\text{pendiente} = -(-7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}) = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Otra alternativa es un procedimiento no gráfico, que se ilustra en el Ejemplo práctico 15.5B, consistente en sustituir las parejas de datos en la Ecuación (15.13) y despejar k.

EJEMPLO 15.5

Utilización de la ecuación integrada de velocidad de una reacción de primer orden. Se permite que se descomponga $H_2O_2(aq)$, inicialmente a la concentración 2,32 M. ¿Cuál será el valor de $[H_2O_2]$ para $t = 1200$ s? Utilice para esta descomposición de primer orden $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.



▶ **FIGURA 15.4**
Comprobación de una reacción de primer orden: descomposición del $H_2O_2(aq)$
Se representa ln $[H_2O_2]$ frente a t. Los datos se basan en los de la Tabla 15.1 y se dan a continuación. La pendiente de la línea se utiliza en el texto.

t, s	$[H_2O_2]$, M	$\ln[H_2O_2]$
0	2,32	0,842
200	2,01	0,698
400	1,72	0,542
600	1,49	0,399
1200	0,98	−0,020
1800	0,62	−0,48
3000	0,25	−1,39

¿Está preguntándose...?

¿Cómo se obtiene la ecuación de velocidad integrada de una reacción de primer orden?

En forma diferencial, la ecuación de velocidad de la reacción A ⟶ productos es $d[A]/dt = -k[A]$. Separando variables se obtiene la expresión $d[A]/[A] = -kdt$.
La integración de esta expresión entre los límites $[A]_0$ para el tiempo $t = 0$ y $[A]_t$ para el tiempo t, se expresa como

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt, \quad \text{y conduce a} \quad \ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

El resultado de la integración es la ecuación integrada de velocidad.

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \tag{15.13}$$

Solución

Tenemos los valores de tres de los cuatro términos de la Ecuación (15.13)

$$k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1} \qquad t = 1200\ \text{s}$$
$$[H_2O_2]_0 = 2{,}32\ \text{M} \qquad [H_2O_2]_t = ?$$

sustituyéndolos en la expresión

$$\begin{aligned}\ln[H_2O_2]_t &= -kt + \ln[H_2O_2]_0\\ &= -(7{,}30 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1} \times 1200\ \text{s}) + \ln 2{,}32\\ &= \quad -0{,}876 \qquad\qquad + 0{,}842 = -0{,}034\\ [H_2O_2]_t &= e^{-0{,}034} = 0{,}967\ \text{M}\end{aligned}$$

▶ Para encontrar el número cuyo logaritmo natural es −0,034, eleve e a la potencia −0,034.

Este valor calculado (0,97 M) está de acuerdo con el valor de 0,98 M determinado experimentalmente.

Ejemplo práctico A: La reacción A ⟶ 2 B + C es de primer orden. Si inicialmente $[A] = 2{,}80$ M y $k = 3{,}02 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$, ¿cuál será el valor de [A] transcurridos 325 s?

Ejemplo práctico B: Demuestre que la descomposición del H_2O_2 es una reacción de primer orden utilizando los datos tabulados en la Figura 15.4 y la Ecuación (15.13).
(*Sugerencia:* utilice una pareja de datos de $[H_2O_2]_0$ y $[H_2O_2]_t$ y sus correspondientes tiempos para obtener k. Repita este cálculo utilizando otras parejas de datos. ¿Cómo deben ser los resultados?)

Aunque hasta ahora sólo hemos utilizado concentraciones en las ecuaciones cinéticas, a veces se puede trabajar directamente con las masas de los reactivos. Otra posibilidad es trabajar directamente con una fracción de los reactivos consumidos, como cuando se emplea el concepto de vida media.

La **vida media** de una reacción es el tiempo necesario para consumir la mitad de un reactivo, el tiempo transcurrido al reducirse a la mitad del valor inicial la cantidad o concentración de reactivo. Es decir, para $t = t_{1/2}$, $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$. Para este tiempo, la Ecuación (15.13) adopta la forma

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = \ln\frac{\frac{1}{2}\cancel{[A]_0}}{\cancel{[A]_0}} = \ln\frac{1}{2} = -\ln 2 = -k \times t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k} \tag{15.14}$$

Para la descomposición del $H_2O_2(aq)$, reacción descrita en la Sección 15.2, se concluye que la vida media es

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = 9{,}49 \times 10^2\ s = 949\ s$$

La Ecuación (15.14) indica que la *vida media es constante para una reacción de primer orden*. Así que, independientemente del valor de $[A]_0$ en el momento en que comenzamos a seguir una reacción, para $t = t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Después de *dos* vidas medias, es decir, para $t = 2 \times t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}[A]_0 = \frac{1}{4}[A]_0$. Para $t = 3 \times t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{8}[A]_0$, y así sucesivamente.

La constancia de la vida media y su independencia de la concentración inicial puede utilizarse como prueba de una reacción de primer orden. Inténtelo con el simple gráfico concentración-tiempo de la Figura 15.2. Es decir, comenzando con $[H_2O_2] = 2{,}32$ M para $t = 0$, ¿para qué valor del tiempo es $[H_2O_2] \approx 1{,}16$ M, $\approx 0{,}58$ M, $\approx 0{,}29$ M? Comenzando con $[H_2O_2] = 1{,}50$ M para $t = 600$ s, ¿para qué valor del tiempo es $[H_2O_2] = 0{,}75$ M?

Como se ilustra en el Ejemplo 15.6, una reacción de primer orden puede también describirse en función del porcentaje de reactivo restante o ya consumido.

EJEMPLO 15.6

Expresión de la fracción o porcentaje de reactivo consumido en una reacción de primer orden. Utilizando el valor $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ para la descomposición de primer orden del $H_2O_2(aq)$, determine el porcentaje de H_2O_2 que se ha descompuesto en los primeros 500,0 s después de iniciarse la reacción.

Solución

La razón $[H_2O_2]_t/[H_2O_2]_0$ representa la fracción de la cantidad inicial de H_2O_2 que permanece *sin reaccionar* para el tiempo t. Nuestro problema es evaluar la razón para $t = 500{,}0$ s.

$$\ln\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = -kt = -7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1} \times 500{,}0\ s = -0{,}365$$

$$\frac{[H_2O_2]_t}{[H_2O_2]_0} = e^{-0{,}365} = 0{,}694 \quad \text{y} \quad [H_2O_2]_t = 0{,}694[H_2O_2]_0$$

La fracción de H_2O_2 que queda es 0,694, ó 69,4 por ciento. El porcentaje de H_2O_2 que se ha descompuesto es $100{,}0\% - 69{,}4\% = 30{,}6\%$.

Ejemplo práctico A: Considere la reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos, con $k = 2{,}95 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. ¿Qué porcentaje de A queda transcurridos 150 s?

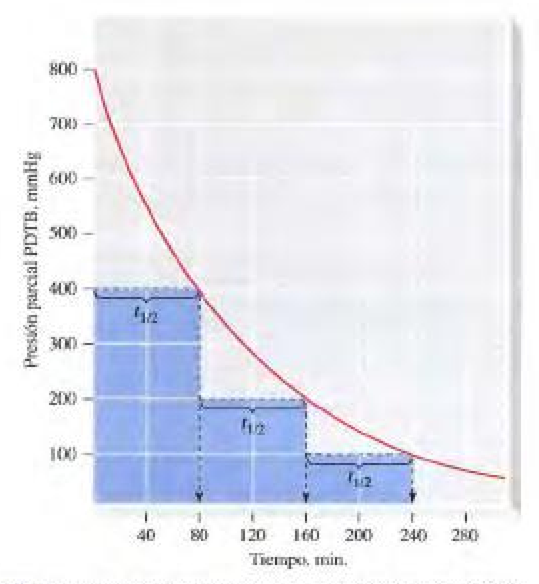
Ejemplo práctico B: Una vez iniciada la reacción, ¿cuánto tiempo tardan en descomponerse las dos terceras partes de una muestra de $H_2O_2(aq)$? $k = 7{,}30 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Reacciones en que intervienen gases

Para reacciones gaseosas, las velocidades se miden frecuentemente en función de las presiones de los gases. Para una reacción hipotética, $A(g) \longrightarrow$ productos, la presión parcial inicial, $(P_A)_0$, y la presión parcial para un tiempo t, $(P_A)_t$, están relacionadas por la expresión

$$\ln\frac{(P_A)_t}{(P_A)_0} = -kt \qquad (15.15)$$

Para ver cómo se obtiene esta expresión, comience con la ecuación de los gases ideales escrita para el reactivo A: $P_AV = n_ART$. Observe que la razón n_A/V es lo mismo que [A]. Así que $[A]_0 = (P_A)_0/RT$ y $[A]_t = (P_A)_t/RT$. Sustituya estos términos en la Ecuación (15.13) y observe que los términos RT del numerador y denominador se cancelan y queda simplemente la razón $(P_A)_t/(P_A)_0$.



▲ **FIGURA 15.5 Descomposición del peróxido de di-*t*-butilo (PDTB) a 147 °C**
La reacción de descomposición se describe mediante la Ecuación (15.16). En este gráfico de la presión parcial del PDTB en función del tiempo, se indican tres periodos sucesivos de vida media de 80 min cada uno. La constancia de la vida media prueba que la reacción es de primer orden.

El peróxido de di-*t*-butilo (PDTB) se utiliza como catalizador en la obtención de polímeros. En el estado gaseoso el PDTB se descompone en acetona y etano según una reacción de primer orden.

$$\underset{\text{PDTB}}{C_8H_{18}O_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{\text{acetona}}{C_3H_6O(g)} + \underset{\text{etano}}{C_2H_6(g)} \quad (15.16)$$

En la Figura 15.5, se representan las presiones parciales del PDTB en función del tiempo y se indica la vida media de la reacción.

Como se indica en el siguiente apartado *¿Está preguntándose...?* se puede obtener la presión parcial de PDTB a partir de dos presiones medibles experimentalmente, la presión inicial, P_0, y la presión total, P_{total}.

EJEMPLO 15.7

Aplicación de la cinética de primer orden a una reacción entre gases. La reacción (15.16) se inició con PDTB puro a 147 °C y 800,0 mmHg de presión en un matraz de volumen constante. **(a)** ¿Qué valor tiene la constante de velocidad k? **(b)** ¿Cuándo alcanzará la presión parcial del PDTB el valor 50,0 mmHg?

Solución

(a) En la Figura 15.5 se ve que $t_{1/2} = 8{,}0 \times 10^1$ min. Para una reacción de primer orden, $t_{1/2} = 0{,}693/k$, o

$$k = 0{,}693/t_{1/2} = 0{,}693/8{,}0 \times 10^1 \text{ min} = 8{,}7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



¿Está preguntándose...?

¿Cómo pueden determinarse experimentalmente las presiones parciales en una reacción en fase gaseosa?

Al estudiar una reacción como la descomposición de PDTB, se suele medir la presión *total* a lo largo del tiempo. Para un tiempo t, la presión total es

$$(P_{total})_t = (P_{PDTB})_t + (P_{acetona})_t + (P_{etano})_t$$

Si la presión inicial del PDTB es P_0, utilizando la estequiometría de la ecuación química ajustada se deduce que la presión parcial de PDTB es $P_{PDTB} = (P_0 - P_{etano})$ puesto que se produce un mol de etano por cada mol de PDTB que se descompone. Utilizando otra vez la estequiometría de la reacción se deduce que la presión parcial de la acetona es $P_{acetona} = 2\,P_{etano}$. La presión total viene dada por

▶ Observe que en la reacción (15.16) la presión total aumenta desde un valor inicial P_0 al empezar la reacción hasta un valor $3\,P_0$ cuando P_{PDTB} se ha hecho cero.

$$P_{total} = (P_0 - P_{etano}) + 2\,P_{etano} + P_{etano} = P_0 + 2\,P_{etano}$$

y

$$P_{etano} = (P_{total} - P_0)/2$$

Por tanto,

$$P_{PDTB} = (P_0 - P_{etano}) = P_0 - (P_{total} - P_0)/2 = (3\,P_0 - P_{total})/2$$

(b) Una presión parcial del PDTB de 50,0 mmHg es $\frac{1}{16}$ de la presión inicial de 800,0 mmHg, es decir, $P_{PDTB} = (\frac{1}{2})^4 \times 800{,}0 = 50{,}0$ mmHg. La reacción debe transcurrir durante *cuatro* vidas medias; $t = 4 \times t_{1/2} = 4 \times 8{,}0 \times 10^1$ min $= 3{,}2 \times 10^2$ min.

Ejemplo práctico A: Comience con PDTB a una presión de 800,0 mmHg a 147 °C. ¿Cuál será la presión del PDTB para $t = 125$ min si $t_{1/2} = 8{,}0 \times 10^1$ min?

[*Sugerencia:* como 125 min no es un múltiplo exacto de la vida media, debe utilizar la Ecuación (15.15), pero, ¿se da cuenta de que la respuesta es un valor intermedio entre 200 y 400 mmHg?]

Ejemplo práctico B: Utilizando datos de la Tabla 15.4 determine **(a)** la presión parcial del óxido de etileno y **(b)** la presión total del gas encerrado en una vasija de reacción a 415 °C transcurridas 30,0 h si la presión parcial inicial del $(CH_2)_2O(g)$ es 782 mmHg.

TABLA 15.4 Procesos de primer orden

Procesos	Vida media, $t_{1/2}$	Constante de velocidad k, s^{-1}
Desintegración radiactiva de $^{238}_{92}U$	$4{,}51 \times 10^9$ años	$4{,}87 \times 10^{-18}$
Desintegración radiactiva de $^{14}_{6}C$	$5{,}73 \times 10^3$ años	$3{,}83 \times 10^{-12}$
Desintegración radiactiva de $^{32}_{15}P$	14,3 días	$5{,}61 \times 10^{-7}$
$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{15\,°C} C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$ (sacarosa → glucosa + fructosa)	8,4 h	$2{,}3 \times 10^{-5}$
$(CH_2)_2O(g) \xrightarrow{415\,°C} CH_4(g) + CO(g)$ (óxido de etileno)	56,3 min	$2{,}05 \times 10^{-4}$
$2\,N_2O_5 \xrightarrow[45\,°C]{en\ CCl_4} 2\,N_2O_4 + O_2(g)$	18,6 min	$6{,}21 \times 10^{-4}$
$HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow H^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$	$8{,}9 \times 10^{-7}$ s	$7{,}8 \times 10^5$

Ejemplos de reacciones de primer orden

▶ En el Capítulo 26 se estudia la desintegración radiactiva con cierto detalle.

Uno de los ejemplos más representativos de los procesos de primer orden es la desintegración radioactiva. Por ejemplo, el isótopo yodo-131, utilizado para tratar enfermedades de tiroides, tiene una vida media de 8,04 días. Cualquiera que sea el número de átomos de yodo-131 de una muestra en un instante dado, tendremos la mitad en 8,04 días, la cuarta parte en 8,04 + 8,04 = 16,08 días, y así sucesivamente. La constante de velocidad de la desintegración es $k = 0{,}693/t_{1/2}$, y podemos utilizar el número de átomos en la Ecuación (15.13), es decir, N_t en vez de $[A]_t$ y N_0 en vez de $[A]_0$. La Tabla 15.4 tiene varios ejemplos de procesos de primer orden. Observe el amplio intervalo de valores de $t_{1/2}$ y k. Los procesos van desde los muy lentos hasta los ultrarrápidos.

15.6 Reacciones de segundo orden

Una reacción global de **segundo orden** tiene una ecuación de velocidad cuya suma de exponentes $m + n \cdots$, es igual a 2. Como en la discusión de las reacciones de orden cero y primer orden, nos limitaremos a estudiar reacciones que implican la descomposición de un sólo reactivo

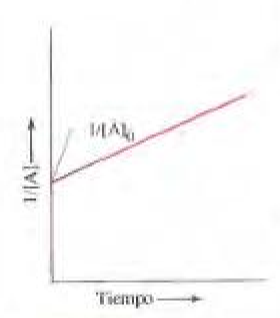
$$A \longrightarrow \text{productos}$$

que siguen la ecuación de velocidad

$$\text{velocidad de reacción} = k[A]^2 \qquad (15.17)$$

De nuevo, interesa especialmente la ecuación *integrada* de velocidad deducida a partir de la ecuación de velocidad. La ecuación obtenida es la de una línea recta.

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad (15.18)$$



▲ **FIGURA 15.6**
Gráfico lineal para una reacción de segundo orden A ⟶ productos
Se representa el inverso de la concentración, 1/[A], frente al tiempo. Al avanzar la reacción, [A] disminuye y 1/[A] aumenta de modo lineal. La pendiente de la recta es la constante de velocidad k.

La Figura 15.6 es una representación de $1/[A]_t$ frente al tiempo. La pendiente de la recta es k y la ordenada en el origen es $1/[A]_0$. A partir del gráfico puede verse que las unidades de k deben ser el *inverso* de la concentración dividida por el tiempo: M^{-1}/(tiempo) o $M^{-1}(\text{tiempo})^{-1}$, por ejemplo, $M^{-1}\,s^{-1}$ o $M^{-1}\,min^{-1}$. Se puede llegar a esta misma conclusión si se determinan las unidades de k que conducen a las unidades deseadas para la velocidad de una reacción, es decir, moles por litro y por tiempo. De la Ecuación (15.17) se obtiene:

ley de velocidad: velocidad de reacción $= k \times [A]^2$
unidades: $M\ \text{tiempo}^{-1}$ $\quad M^{-1}\ \text{tiempo}^{-1}\quad M^2$

Para obtener la vida media de una reacción de segundo orden A ⟶ productos, se sustituye $t = t_{1/2}$ y $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ en la Ecuación (15.18).

$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}; \qquad \frac{2}{[A]_0} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{y} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (15.19)$$



Actividad sobre las velocidades de las reacciones de segundo orden

En la Ecuación (15.19) puede verse que la vida media depende de la constante de velocidad y de la concentración inicial $[A]_0$. *La vida media no es constante.* Su valor depende de la concentración del reactivo al empezar cada intervalo de vida media. Como la concentración inicial es siempre la mitad de la correspondiente a la vida media previa, cada vida media sucesiva es el doble de la precedente.

Reacciones de pseudo-primer orden

A veces es posible simplificar el estudio cinético de reacciones complejas haciendo que éstas se comporten como reacciones de orden inferior. Entonces es más fácil trabajar con sus ecuaciones de velocidad. Piense en la hidrólisis del acetato de etilo, que es de segundo orden total.

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$



¿Está preguntándose...?

¿Cómo se obtiene la ecuación integrada de velocidad para una reacción de segundo orden A ⟶ productos?

En forma diferencial, la ecuación de velocidad de la reacción A ⟶ productos, es $d[A]/dt = -k[A]^2$.
Separando variables se obtiene la expresión $d[A]/[A]^2 = -kdt$.
La integración de esta expresión entre los límites $[A]_0$ para el tiempo $t = 0$ y $[A]_t$ para el tiempo t se expresa como

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t kdt$$

El resultado de la integración es la ecuación integrada de velocidad.

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \quad \text{o} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \qquad (15.18)$$

Suponga que se sigue la hidrólisis de 1 L de acetato de etilo en disolución acuosa 0,01 M hasta completarse. $[CH_3COOC_2H_5]$ disminuye desde 0,01 M hasta prácticamente cero. Esto significa qué se consumen 0,01 mol de $CH_3COOC_2H_5$, junto con 0,01 mol de H_2O. Pero ahora piense que sucede con la molaridad del agua. Inicialmente la disolución contiene aproximadamente 1000 g de H_2O, es decir, aproximadamente 55,5 mol de H_2O. Cuando la reacción se ha completado, hay todavía 55,5 mol de H_2O (es decir, $55,5 - 0,01 \approx 55,5$) La molaridad del agua permanece prácticamente constante durante el transcurso de la reacción en 55,5 M. La velocidad de la reacción no parece depender de $[H_2O]$. La reacción parece ser de orden *cero* en H_2O, *primer* orden en $CH_3COOC_2H_5$, y *primer* orden total. Cuando se hace que una reacción de segundo orden se comporte como una reacción de primer orden manteniendo constante la concentración de uno de los reactivos, se dice que la reacción es de *pseudo*-primer orden. La reacción puede estudiarse con los métodos cinéticos de las reacciones de primer orden. Bajo ciertas condiciones, puede conseguirse que otras reacciones de orden superior se comporten como reacciones de orden inferior. Así, una reacción de tercer orden puede convertirse en una de pseudo-segundo orden o incluso pseudo-primer orden.

▶ La constante de velocidad obtenida utilizando un exceso de uno de los reactivo es una pseudo-constante de velocidad que depende de la concentración. Este método se denomina a veces método del aislamiento de Ostwald, en honor al especialista en cinética que lo inventó.

15.7 Resumen de la cinética de reacción

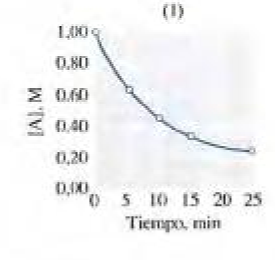
Detengámonos brevemente para revisar qué hemos aprendido sobre velocidades de reacción, constantes de velocidad y órdenes de reacción. Aunque frecuentemente puede resolverse un problema de distintas maneras, los enfoques que se dan a continuación son generalmente los más directos

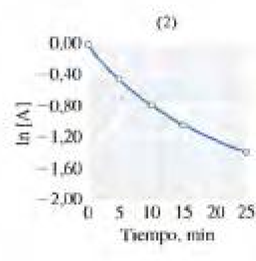
1. Para calcular la velocidad de una reacción cuando se conoce la ecuación de velocidad, utilice esta expresión: velocidad de reacción $= k[A]^m[B]^n \ldots$
2. Para determinar la velocidad de una reacción cuando no se conoce la ecuación de velocidad, utilice
   - La pendiente de una tangente adecuada en el gráfico de [A] frente a t.
   - La expresión $-\Delta[A]/\Delta t$, con un intervalo de tiempo Δt pequeño.
3. Para determinar el orden de la reacción, utilice uno de los siguientes métodos:
   - Si los datos experimentales están en la forma de velocidades de reacción para distintas concentraciones iniciales, utilice el método de las velocidades iniciales.
   - Busque la representación de los datos que proporcione una línea recta (Tabla 15.5).
   - Compruebe si la vida media es constante (método válido para primer orden solamente).
   - Sustituya los datos en ecuaciones integradas de velocidad y encuentre la ecuación que da un valor constante de k.

TABLA 15.5 Cinética de reacciones. Resumen para la reacción hipotética A ⟶ productos

Orden	Ley de velocidad	Ecuación integrada	Línea recta	$k =$	Unidades de k	Vida media
0	Velocidad = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]$ *vs.* tiempo	−pendiente	mol L^{-1} s^{-1}	$[A]_0/2k$
1	Velocidad = $k[A]$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\ln[A]$ *vs.* tiempo	−pendiente	s^{-1}	$0{,}693/k$
2	Velocidad = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ *vs.* tiempo	pendiente	L mol^{-1} s^{-1}	$\frac{1}{k[A]_0}$

4. Para encontrar el valor de k de una reacción utilice uno de los siguientes métodos:
   - Obtenga k a partir de la pendiente de una línea recta.
   - Sustituya los datos de concentraciones y tiempos en la ecuación integrada de velocidad adecuada.
   - Obtenga k a partir del tiempo de vida media (buen método sólo para primer orden).
5. Después de haber determinado k, utilice la ecuación integrada de velocidad adecuada para establecer la relación entre concentraciones y tiempos.





▲ **FIGURA 15.7**
Determinación del orden de una reacción. Ilustración del Ejemplo 15.8
El gráfico lineal se obtiene para $1/[A]$ frente a t, gráfico (3). La reacción es de segundo orden.

EJEMPLO 15.8

Obtención del orden de una reacción a partir de representaciones de los datos. Los datos de la Tabla 15.6 se obtuvieron para la reacción de descomposición A ⟶ productos. **(a)** Establezca el orden de la reacción. **(b)** ¿Cuál es la constante de velocidad, k? **(c)** ¿Cuál es la vida media, $t_{1/2}$, si $[A]_0 = 1{,}00$ M?

TABLA 15.6 Datos cinéticos del Ejemplo 15.8

Tiempo, min	[A], M	ln [A]	1/[A]
0	1,00	0,00	1,00
5	0,63	−0,46	1,6
10	0,46	−0,78	2,2
15	0,36	−1,02	2,8
25	0,25	−1,39	4,0

Solución

(a) Represente los tres gráficos siguientes.

1. [A] frente al tiempo. (Si es una línea recta, la reacción es de orden cero.)
2. ln [A] frente al tiempo. (Si es una línea recta, la reacción es de primer orden.)
3. 1/[A] frente al tiempo. (Si es una línea recta, la reacción es de segundo orden.)

Estos gráficos se muestran en la Figura 15.7. La reacción es de segundo orden.

(b) La pendiente del gráfico 3 de la Figura 15.7 es

$$k = \frac{(4{,}00 - 1{,}00)\ \text{L/mol}}{25\ \text{min}} = 0{,}12\ \text{M}^{-1}\ \text{min}^{-1}$$

(c) De acuerdo con la Ecuación (15.19),

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{0{,}12\ \text{M}^{-1}\ \text{min}^{-1} \times 1{,}00\ \text{M}} = 8{,}3\ \text{min}$$



¿Está preguntándose...?

¿Puede determinarse el orden de una reacción a partir de un sólo gráfico de [A] frente al tiempo?

Puede hacerse para reacciones del tipo A ⟶ productos y limitándose a órdenes cero, primero y segundo. Si la representación de [A] frente a t es una línea recta, la reacción es de orden *cero*. Si no es lineal, utilice la prueba de la vida media como se hizo en la Figura 15.5. Si $t_{1/2}$ es constante, la reacción es de *primer orden*. Si la vida media no es constante, la reacción es de *segundo orden*. (Para una reacción de segundo orden se encuentra que la vida media se *duplica* cada vez que transcurre un período de vida media.)

Ejemplo práctico A: En la reacción de descomposición B ⟶ productos, se han obtenido los siguientes datos: t = 0 s, [B] = 0,88 M; t = 25 s, 0,74 M; t = 50 s, 0,62 M; t = 75 s, 0,52 M; t = 100 s, 0,44 M; t = 150 s, 0,31 M; t = 200 s, 0,22 M; t = 250 s, 0,16 M. ¿Cuál es el orden de esta reacción y la constante de velocidad k?

(*Sugerencia:* debería ser capaz de contestar la pregunta sin representar los datos.)

Ejemplo práctico B: Los siguientes datos se han obtenido para la reacción A ⟶ productos: t = 0 min, [A] = 0,250 M; t = 4,22 min, [A] = 0,210 M; t = 6,60 min, [A] = 0,188 M; t = 10,61 min, [A] = 0,150 M; t = 14,48 min, [A] = 0,114 M; t = 18,00 min, [A] = 0,083 M. ¿Cuál es el orden de esta reacción y la constante de velocidad k?

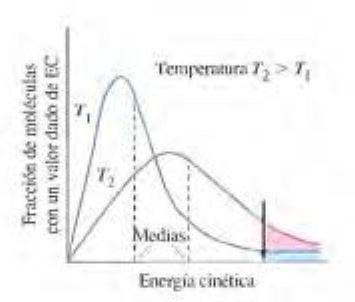
15.8 Modelos teóricos de la cinética química

Los aspectos prácticos de la cinética de reacción se pueden describir sin pensar nunca en el comportamiento de las moléculas individuales, pero para profundizar en el tema se debe pensar a nivel molecular. Por ejemplo, es fácil demostrar experimentalmente que la descomposición del H_2O_2 es una reacción de primer orden, pero podemos preguntarnos *por qué* lo es. En lo que queda del capítulo examinaremos principalmente aspectos teóricos de la cinética química que ayudan a contestar preguntas como ésta.

Teoría de colisiones

Aunque no vamos a hacerlo, la teoría cinético-molecular (Sección 6.7) permite calcular el número de colisiones por unidad de tiempo, la **frecuencia de colisión**. En una reacción típica entre gases, la frecuencia de colisión es del orden de 10^{30} colisiones por segundo. Si en cada colisión se obtuviesen moléculas de producto, la velocidad de reacción sería aproximadamente 10^6 M s^{-1}, una velocidad demasiado grande. Las reacciones típicas en fase gaseosa tanscurrirían prácticamente por completo en una fracción de segundo. Las reacciones en fase gaseosa tienen lugar con una velocidad más pequeña, quizás del orden de 10^{-4} M s^{-1}. Esto debe significar que, generalmente, *solamente una fracción de las colisiones entre las moléculas gaseosas dan lugar a la reacción química*. Esta es una conclusión razonable; no es de esperar que de cada colisión resulte una reacción.

Para que una colisión entre moléculas vaya seguida de una reacción, debe haber una redistribución de energía, de manera que haya energía suficiente en ciertos enlaces clave que deben romperse. No es de esperar que dos moléculas que se mueven lentamente choquen con energía cinética suficiente para permitir la ruptura de enlaces. Sin embargo, sí es de esperar que esto suceda cuando dos moléculas que se mueven muy rápido chocan o quizás cuando una molécula que se mueve extremadamente rápido choca con otra que se mueve lentamente. La **energía de activación** de una reacción es la energía mínima, superior a la energía cinética media, que deben tener las moléculas cuando chocan para que tenga lugar una reacción química.



▶ FIGURA 15.8
Distribución de energías cinéticas moleculares. A las dos temperaturas mostradas, hay una pequeña fracción de moléculas que tienen energías cinéticas superiores al valor señalado por la flecha negra gruesa. (Observe las áreas sombreadas de la derecha). Sin embargo, esta fracción es considerablemente mayor a la temperatura superior T_2 (rojo) con respecto a la temperatura inferior T_1 (azul).

La teoría cinético-molecular puede utilizarse para establecer la fracción de moléculas de una mezcla que poseen determinadas energías cinéticas. Los resultados de este cálculo se muestran en la Figura 15.8. En este gráfico, se indica una energía hipotética y se identifica la fracción de moléculas que tienen energía superior a este valor. Supongamos que éstas son las moléculas cuyas colisiones moleculares tienen las mayores probabilidades de dar lugar a reacción química. Entonces, la velocidad de una reacción depende del producto de la frecuencia de colisión *y* la fracción de estas moléculas "activadas", en otras palabras, depende de la probabilidad de choques frecuentes entre moléculas con energía cinética suficiente para reaccionar. Como la fracción de moléculas con gran energía es pequeña generalmente, la velocidad de reacción suele ser mucho menor que la frecuencia de colisión. Más aún, cuánto *mayor* es la energía de activación de una reacción, *menor* es la fracción de colisiones energéticas y más lenta es la reacción.

Otro factor que influye mucho en la velocidad de una reacción es la *orientación* de las moléculas en el momento de la colisión. En la reacción de combinación entre dos átomos de hidrógeno para dar una molécula de hidrógeno no se rompe ningún enlace y se forma un enlace H—H.

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H_2$$

Los átomos de H tienen simetría esférica y los acercamientos previos a la colisión de un átomo H a otro son todos equivalentes. La orientación *no* importa y la reacción transcurre con la misma rapidez con que colisionan los átomos. Sin embargo, la orientación de las moléculas reaccionantes es un tema crucial en la reacción de N_2O y NO representada a continuación por una ecuación que destaca los enlaces químicos.

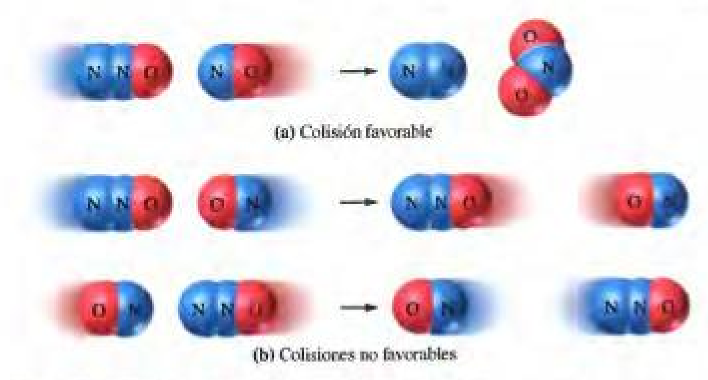
$$N{\equiv}N{-}O + N{=}O \longrightarrow N{\equiv}N + O{-}N{=}O \qquad (15.20)$$

Los cambios fundamentales que ocurren en un choque reactivo son la ruptura del enlace N—O en N_2O y la formación de un enlace O—N en la molécula de NO. Como resultado de la colisión se forman las moléculas de N_2 y NO_2. Como se sugiere en la Figura 15.9, para que una colisión sea favorable es necesario que durante ella el átomo de N de la molécula de NO incida contra el átomo de O del N_2O. Otras orientaciones, como la del choque del átomo N del NO incidiendo sobre el átomo N terminal del N_2O, no producen reacción. En la mezcla de reacción, las colisiones desfavorables exceden en número a las favorables.

Teoría del estado de transición

En la teoría propuesta por Henry Eyring (1901-1981) y otros científicos, el énfasis se sitúa en una especie hipotética que se cree existe en un estado intermedio entre el estado de los reactivos y el de los productos. A este estado intermedio transitorio se lo denomina **estado de transición**, y a la especie hipotética, **complejo activado**. El complejo activado formado en las colisiones, o bien se disocia de nuevo en los reactivos iniciales o forma

Actividad sobre las colisiones moleculares



▲ FIGURA 15.9 **Colisiones moleculares y reacciones químicas**
(a) Una colisión favorable entre las moléculas de N_2O y NO que da como resultado los productos N_2 y NO_2.
(b) Dos colisiones desfavorables entre las moléculas de N_2O y NO; no se produce reacción química como resultado de la colisión.

móleculas de producto. Un complejo activado para la reacción (15.20) se puede representar de la siguiente manera.

$$\underset{\text{reactivos}}{N{\equiv}N{-}O + N{=}O} \rightleftharpoons \underset{\text{complejo activado}}{N{\equiv}N{\cdots}O{\cdots}N{=}O} \longrightarrow \underset{\text{productos}}{N{\equiv}N + O{-}N{=}O}$$

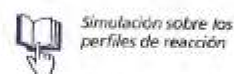
En los reactivos no hay enlace entre el átomo O del N_2O y el átomo N del NO. Como indican los *enlaces parciales* (···), en el complejo activado el átomo de O se separa parcialmente de la molécula de N_2O y se une parcialmente a la molécula de NO. La formación del complejo activado es un proceso reversible. Una vez formadas, algunas moléculas del complejo activado pueden disociarse otra vez en moléculas de reactivo, pero otras pueden disociarse en moléculas de producto, en las que ha desaparecido del todo el enlace parcial del átomo O en el N_2O, mientras que el enlace parcial entre el átomo O y el NO se ha transformado en un enlace completo.

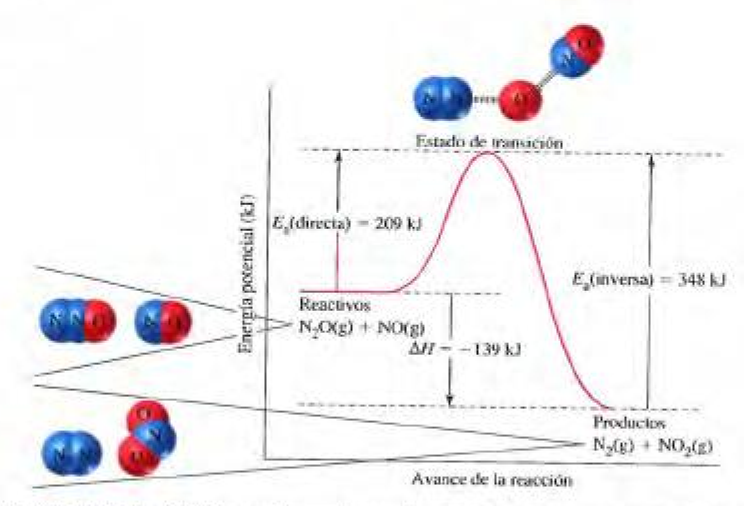
La Figura 15.10 sugiere una manera gráfica de contemplar la energía de activación, el perfil de una reacción. En el **perfil de una reacción** se representan las energías en el eje de ordenadas frente a una magnitud en el eje de abcisas denominada "avance de la reacción". Piense en el avance de la reacción como la extensión con que ha trancurrido la reacción, es decir, la reacción comienza con los reactivos a la izquierda, va transcurriendo a través del estado de transición y termina con los productos a la derecha.

RECUERDE ► que la diferencia de energía potencial entre los reactivos y productos es ΔE de la reacción. Para esta reacción $\Delta E = \Delta H$ porque coinciden el número de moléculas de gas de los reactivos y productos. En el Capítulo 7 se ve que, incluso cuando esto no sucede, las diferencias entre ΔE y ΔH suelen ser muy pequeñas.

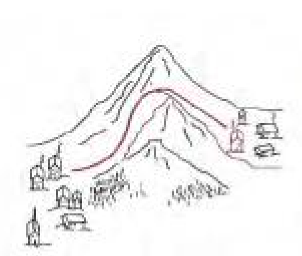
La diferencia de energías entre los reactivos y los productos es ΔH de la reacción. La reacción (15.20) es una reacción exotérmica con $\Delta H = -139$ kJ. La diferencia de energía entre el complejo activado y los reactivos, 209 kJ, es la *energía de activación* de la reacción. Así que una gran barrera de energía separa a los reactivos de los productos, y solamente las moléculas muy energéticas pueden superar esta barrera. La Figura 15.11 sugiere una analogía para la energía de activación y el perfil de la reacción.

La Figura 15.10 describe las reacciones en sentido directo e inverso en la reacción del N_2 y NO_2 para dar N_2O y NO. La energía de activación para la reacción inversa es 348 kJ; esta reacción inversa es muy endotérmica. La Figura 15.10 también ilustra dos ideas útiles: (1) La variación de entalpía de una reacción es igual a la diferencia de las energías de activación de las reacciones directa e inversa y (2) para una reacción *endo-*





▲ **FIGURA 15.10 Perfil de reacción para la reacción $N_2O(g) + NO(g) \longrightarrow N_2(g) + NO_2(g)$**
Este perfil de reacción simplificado muestra las variaciones de energía en el transcurso de la reacción (15.20). Las moléculas de reactivos y productos, así como el complejo activado, se muestran mediante modelos moleculares.



▲ **FIGURA 15.11**
Analogía del perfil de reacción y energía de activación
Se sigue un sendero (señalado en rojo) desde el valle de la izquierda (reactivos) al valle de la derecha (productos), a través de la cordillera. El punto más alto del camino corresponde al estado de transición. Probablemente la altura en este punto (energía de activación) influye más que ninguna otra cosa en el número de personas que deciden seguir el sendero, independientemente de que el sendero sea todo "cuesta abajo" a partir de ese punto.

térmica la energía de activación debe ser igual o mayor que la entalpía de la reacción (y suele ser mayor).

Los intentos puramente teóricos de predecir constantes de velocidad no han tenido mucho éxito. El interés principal de las teorías de velocidades de reacción es que ayudan a interpretar los datos de velocidades de reacción obtenidos experimentalmente. Por ejemplo, en la siguiente sección veremos cómo interviene el concepto de energía de activación en la discusión de la dependencia con la temperatura de las velocidades de reacción.

15.9 Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

Por la experiencia práctica esperamos que las reacciones químicas sean más rápidas a temperaturas altas. Para acelerar las reacciones bioquímicas implicadas en la elaboración de alimentos, elevamos la temperatura y la disminuimos para retrasar otras reacciones, como al refrigerar la leche para evitar que se agrie.

En 1889, Svante Arrhenius demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión

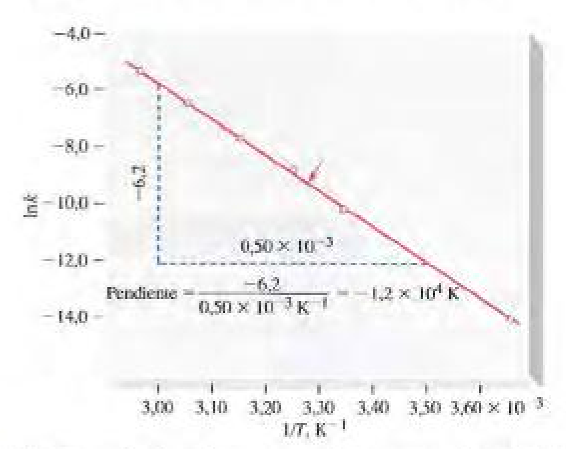
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

▶ Esta ecuación indica que una constante de velocidad *aumenta* al *aumentar* la temperatura y al *disminuir* la energía de activación.

Tomando los logaritmos naturales de ambos miembros de esta ecuación se obtiene la siguiente expresión

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \qquad (15.21)$$

La representación de ln k frente a $1/T$ es una línea recta y podemos utilizar la Ecuación (15.21) para determinar gráficamente la energía de activación de una reacción, como se hace en la Figura 15.12. También se puede obtener una forma alternativa de esta ecuación muy útil si se escribe para dos conjuntos de valores de k y temperatura y se



▲ FIGURA 15.12 **Dependencia con la temperatura de la constante de velocidad k de la reacción**

$$N_2O_5\text{ (en }CCl_4) \longrightarrow N_2O_4\text{ (en }CCl_4) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Los datos se representan como se describe a continuación para un punto representativo, que se muestra en negro.

$$t = 25\ °C = 298\ K$$
$$1/T = 1/298 = 0{,}00336 = 3{,}36 \times 10^{-3}\ K^{-1}$$
$$k = 3{,}46 \times 10^{-5}\ s^{-1};\ \ln k = \ln 3{,}46 \times 10^{-5} = -10{,}272$$

Para evaluar E_a,

$$\text{pendiente de la recta} = -E_a/R = -1{,}2 \times 10^4\ K$$
$$E_a = 8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 1{,}2 \times 10^4\ K$$
$$= 1{,}0 \times 10^5\ J/mol = 1{,}0 \times 10^2\ kJ/mol$$

(Una representación más precisa proporciona un valor de E_a = 106 kJ/mol. La flecha señala los datos utilizados en el Ejemplo 15.9.)

▶ Esta es la misma técnica utilizada en la ecuación de Clausius-Clapeyron de la Sección 13.2 e ilustrada en el Apéndice A.4.

elimina la constante ln A. La ecuación resultante, también denominada ecuación de Arrhenius, es

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (15.22)$$



Simulación sobre la influencia de la temperatura en la actividad cinética y las velocidades de reacción

En la Ecuación (15.22)*, T_2 y T_1 son dos temperaturas Kelvin; k_2 y k_1 son las constantes de velocidad a estas dos temperaturas; E_a es la energía de activación, expresada en julios por mol, y R es la constante de los gases, expresada como 8,3145 J mol^{-1} K^{-1}.

La Ecuación (15.22) puede escribirse de varias formas

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2T_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2T_1}\right)$$

* Para comprobar que las dimensiones de esta ecuación son correctas observe que el numerador del lado derecho tiene unidades de J mol^{-1} (para E_a) y K^{-1} (para la magnitud del paréntesis) y que el denominador tiene unidades J mol^{-1} K^{-1} (para R). El resultado es una magnitud adimensional en el lado derecho, como corresponde al término logarítmico adimensional del lado izquierdo.

En la primera forma aparece un signo menos y se invierte el orden de T_1 y T_2 y en las dos siguientes formas se combinan las fracciones del paréntesis. Además la ecuación puede escribirse en forma exponencial.

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

La ecuación a utilizar es la que facilite más el cálculo.

EJEMPLO 15.9

Aplicación de la ecuación de Arrhenius. Utilice los datos de la Figura 15.12 para determinar la temperatura a la que $t_{1/2}$ para la reacción de descomposición del N_2O_5 en CCl_4, que es de primer orden, es 2,00 h.

Solución

Primero se necesita encontrar la constante de velocidad k correspondiente a una vida media de 2,00 h. Para una *reacción de primer orden*,

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{2,00\text{ h}} = \frac{0,693}{7200\text{ s}} = 9,63 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$$

Ahora se puede continuar de dos maneras distintas.

Método gráfico. Se desea saber a qué temperatura $k = 9,63 \times 10^{-5}$ y $\ln k = \ln 9,63 \times 10^{-5} = -9,248$. Este punto se ha señalado con una flecha en la Figura 15.12. Para $\ln k = -9,248$, $1/T = 3,28 \times 10^{-3}\text{ K}^{-1}$.

$$T = 1/(3,28 \times 10^{-3})\text{ K} = 305\text{ K} = 32\text{ °C}$$

Utilizando la Ecuación (15.22). Sea T_2 la temperatura a la que $k = k_2 = 9,63 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$. T_1 es otra temperatura para la que se conoce el valor de k. Suponga que se toma $T_1 = 298$ K y $k_1 = 3,46 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, punto al que se hace referencia en el pie de la Figura 15.12. La energía de activación es 106 kJ/mol $= 1,06 \times 10^5$ J/mol (un valor más preciso se da en la Figura 15.12) Ahora se despeja T_2 en la Ecuación (15.22). (Por simplicidad se han omitido las unidades en lo que sigue, pero la temperatura obtenida está en grados Kelvin.)

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{9,63 \times 10^{-5}}{3,46 \times 10^{-5}} = \frac{1,06 \times 10^5}{8,3145}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$1,024 = 1,27 \times 10^4\left(0,00336 - \frac{1}{T_2}\right) = 42,7 - \frac{1,27 \times 10^4}{T_2}$$

$$\frac{1,27 \times 10^4}{T_2} = 42,7 - 1,024 = 41,7$$

$$T_2 = \frac{(1,27 \times 10^4)}{41,7} = 305\text{ K}$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la vida media de la descomposición del N_2O_5 a 75,0 °C, que es de primer orden? Utilice los datos del Ejemplo 15.9.

Ejemplo práctico B: ¿A qué temperatura se necesitarán 1,50 h para que se descompongan dos tercios de una muestra de N_2O_5 en CCl_4 en el Ejemplo 15.9?



▲ La velocidad con la que los grillos emiten su ruido y las luciérnagas encienden su luz aproximadamente se duplica cuando la temperatura se eleva 10 °C. Esto corresponde a una energía de activación de aproximadamente 50 kJ/mol y sugiere que los procesos fisiológicos que gobiernan estos fenómenos implican reacciones químicas.

Aunque Arrhenius estableció la Ecuación (15.22) antes de que se hubiese desarrollado la teoría de colisiones de las reacciones químicas ajustando los datos con su ecuación, ésta es consistente con la teoría de colisiones presentada en la sección precedente. En esta sección se examinó la importancia de (1) la frecuencia de las colisiones moleculares, (2) la fracción de colisiones suficientemente energéticas para que la reacción se produzca

y (3) la necesidad de orientaciones favorables durante las colisiones. Representemos la frecuencia de colisión por el símbolo Z_0. A partir de la teoría cinético-molecular se encuentra que la fracción de colisiones suficientemente energéticas es $e^{-E_a/RT}$. La probabilidad de orientaciones favorables para las moléculas que chocan es p. En la teoría de colisiones la constante de velocidad de una reacción puede expresarse como el producto de estos tres términos. Si reemplazamos el producto $Z_0 \times p$ por el término A, la teoría de colisiones proporciona un resultado idéntico a la ecuación determinada empíricamente por Arrhenius.

$$k = Z_0 \cdot p \cdot e^{-E_a/RT} = Ae^{-E_a/RT}$$

15.10 Mecanismos de reacción

Al estudiar la nube de contaminación fotoquímica en la Sección 8.2, se indicó el papel crucial desempeñado por el $NO_2(g)$, pero no es probable que este gas se forme en cantidad grande en la atmósfera por la reacción directa



$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \tag{15.23}$$

Para que esta reacción tenga lugar en una sola etapa, como indica la Ecuación (15.23), tendrían que chocar (o casi chocar) simultáneamente *tres* moléculas. Una colisión entre tres moléculas es un suceso poco probable. Parece que la reacción sigue un mecanismo o secuencia distinto. Uno de los objetivos primordiales de la determinación de ecuaciones de velocidad de las reacciones químicas es establecer su relación con los probables mecanismos de la reacción.

Un **mecanismo de reacción** es una descripción detallada de una reacción química presentada como una serie de cambios de una sola etapa denominados procesos elementales. Un **proceso elemental** es una transformación molecular que modifica de forma importante la energía o geometría de una molécula o produce una o más nuevas moléculas. Dos requisitos para que un mecanismo de reacción sea aceptable son que éste debe

- ser consistente con la estequiometría de la reacción global o neta y
- dar cuenta de la ecuación de velocidad *determinada experimentalmente*.

En esta sección examinaremos en primer lugar la naturaleza de los procesos elementales y después aplicaremos estos procesos en dos tipos sencillos de mecanismos de reacción.



▲ FIGURA 15.13
Analogía de una etapa determinante de la velocidad. Paso fronterizo San Ysidro/Tijuana
Observe el tráfico intenso en el lado mejicano de la frontera (parte superior) y el menor número de coches en el lado de los Estados Unidos (parte inferior). Este paso es un cuello de botella que determina la velocidad del viaje en coche desde Tijuana (Méjico) a San Diego (California), dos ciudades situadas a una distancia de aproximadamente veinte kilometros.

Procesos elementales

Los procesos elementales tienen las siguientes características.

1. Los procesos elementales son **unimoleculares**, un proceso en el que una sóla molécula se disocia, o **bimoleculares**, un proceso que implica la colisión de dos moléculas. Un proceso *trimolecular*, que implicaría la colisión simultánea de tres moléculas, es un proceso elemental poco probable.
2. Los exponentes de los términos de concentración en la ecuación de velocidad de un proceso *elemental* son los *mismos* que los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada del proceso. (Observe que esto no es lo que sucede para la ecuación de velocidad global, cuyos exponentes *no* están necesariamente relacionados con los coeficientes estequiométricos de la ecuación neta.)
3. Los procesos elementales son reversibles y algunos pueden alcanzar una condición de equilibrio en la que las velocidades de los procesos directo e inverso se igualan.
4. Ciertas especies se producen en un proceso elemental y se consumen en otro. Estos intermedios no deben aparecer en la ecuación química neta o la ecuación de velocidad global del mecanismo de reacción propuesto.
5. Un proceso elemental puede transcurrir mucho más lentamente que todos los demás, determinando en algunos casos la velocidad de la reacción global. Un proceso de este tipo se llama **etapa determinante de la velocidad** (*véase* la Figura 15.13).

Recuerde estas características al ir aplicándolas a continuación para examinar varios mecanismos.

Mecanismo con una etapa lenta seguida de una etapa rápida

La reacción entre el monocloruro de yodo gaseoso y el hidrógeno gaseoso da yodo y cloruro de hidrógeno como productos gaseosos.

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\,HCl(g)$$

La ecuación de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es

$$\text{velocidad de reacción} = k[H_2][ICl]$$

Postulemos el siguiente mecanismo en dos etapas.

(1) Lenta:	$H_2 + ICl \longrightarrow HI + HCl$
(2) Rápida:	$HI + ICl \longrightarrow I_2 + HCl$
Neta:	$H_2 + 2\,ICl \longrightarrow I_2 + 2\,HCl$

Es importante comprobar primero que la suma de las dos etapas proporciona la reacción *global*. Las dos etapas de este mecanismo son bimoleculares. Como cada etapa es un proceso elemental, se puede escribir,

$$\text{velocidad(1)} = k_1[H_2][ICl] \qquad \text{y} \qquad \text{velocidad(2)} = k_2[HI][ICl]$$

Ahora postulemos además que la etapa (1) transcurre *lentamente* pero la etapa (2) transcurre *rápidamente*. Esto indica que el IH se consume en la segunda etapa tan rápidamente como se forma en la primera. La primera etapa es la etapa determinante de la velocidad y la velocidad de la reacción global está gobernada por la velocidad a la que se forma IH en esta primera etapa, es decir, por la velocidad (1). Esto explica que la ecuación de velocidad observada para la reacción neta es: velocidad de reacción $= k[H_2][ICl]$. El mecanismo propuesto conduce a una ecuación de velocidad que concuerda con los datos experimentales, como debe suceder si el mecanismo propuesto es razonable.

La especie HI no aparece en la ecuación de velocidad experimental y se denomina **intermedio de reacción**. En este caso, la especie intermedia es una molécula estable y bien conocida. Frecuentemente, al proponer mecanismos, hay que recurrir a especies menos conocidas e inestables y, en estos casos, debemos apoyarnos en la sensatez desde el punto de vista químico de nuestras hipótesis de partida. La presencia de un intermedio de reacción conduce a un perfil de reacción un poco más complicado. En la Figura 15.14 se muestra el perfil de reacción correspondiente a las dos etapas del mecanismo propuesto. La energía de activación de la primera etapa es mayor que la de la segunda, como corresponde a un mecanismo de reacción con una primera etapa más lenta. Es importante comprender las diferencias entre un estado de transición (complejo activado) y un intermedio de reacción. El estado de transición representa la estructura de energía más alta implicada en la reacción (o en una etapa de un mecanismo). Los estados de transición sólo exiten momentáneamente y nunca pueden aislarse, mientras que los intermedios de reacción a veces pueden aislarse. Los estados de transición tienen *enlaces parcialmente formados*, mientras que los intermedios de reacción tienen *enlaces totalmente formados*.

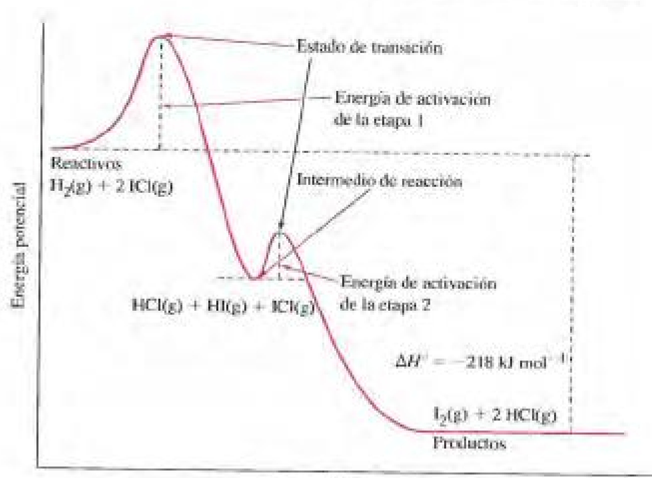
Mecanismo con una primera etapa rápida y reversible seguida de una etapa lenta

Para la reacción entre el NO(g) y el O_2(g)

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad (15.23)$$

se ha encontrado la ecuación de velocidad

$$\text{velocidad de reacción} = k[NO]^2[O_2] \qquad (15.24)$$



▲ FIGURA 15.14 **Perfil de reacción para un mecanismo de dos etapas**

Ya se ha señalado que el mecanismo *trimolecular* de una sola etapa indicado por la Ecuación (15.23) es muy improbable, aunque sea consistente con la ecuación de velocidad. Examinemos en su lugar el siguiente mecanismo.

Rápida: $$2\,NO(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \tag{15.25}$$

Lenta: $$N_2O_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2(g) \tag{15.26}$$

Neta: $$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \tag{15.23}$$

En este mecanismo hay una primera etapa consistente en un equilibrio rápido, del que se extrae lentamente algo del N_2O_2 que se consume en la segunda etapa lenta. La ecuación de velocidad para la etapa lenta *determinante de la velocidad*, etapa (15.26) es

$$\text{velocidad de reacción} = k_3[N_2O_2][O_2] \tag{15.27}$$

Sin embargo, como el N_2O_2 es un *intermedio*, debemos eliminarlo de la ecuación de velocidad. Como se ha indicado que la primera etapa del mecanismo era una reacción reversible rápida, se puede suponer que esta etapa avanza rápidamente hacia el equilibrio. Si esto sucede, se igualan las velocidades de reacción directa e inversa de la primera etapa y se puede escribir,

Las expresiones de la constante de un equilibrio tienen una gran importancia en química. En esta sección se ve su significado en cinética química. En el Capítulo 16 se describen las bases de las expresiones de la constante de equilibrio y su aplicación en la estequiometría de ecuaciones reversibles. En el Capítulo 20 se examina su fundamento termodinámico. ▶

$$\text{velocidades de la reacción directa} = \text{velocidad de la reacción inversa}$$

$$k_1[NO]^2 = k_2[N_2O_2]$$

Esta ecuación se puede escribir con un cociente de constantes de velocidad en un miembro y un cociente de concentraciones en el otro. Además se puede sustituir el cociente de constantes de velocidad por una sola constante, que representaremos como K_1.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

Esta expresión es la de una constante de equilibrio, la constante numérica K_1 es una constante de equilibrio. A continuación despejemos en esta expresión el término $[N_2O_2]$.

$$[N_2O_2] = K_1[NO]^2$$

Ahora si se sustituye esta expresión de $[N_2O_2]$ en la Ecuación (15.27) se obtiene la ecuación de velocidad observada experimentalmente.

$$\text{velocidad de reacción} = k_3[N_2O_2][O_2] = k_3K_1[NO]^2[O_2]$$

Entre la constante de velocidad determinada experimentalmente, k, y las constantes que aparecen en el mecanismo propuesto existe la relación:

$$k = k_3K_1 = \frac{k_1}{k_2} \times k_3$$

Este mecanismo que se acaba de describir con un *preequilibrio rápido* es un mecanismo muy frecuente, que puede esperarse cuando la estequiometría de la reacción global indique una poco probable colisión trimolecular.

Acabamos de demostrar que el mecanismo propuesto es consistente con (a) la estequiometría de la reacción y (b) la ecuación de velocidad determinada experimentalmente. Sin embargo, no se puede afirmar que este mecanismo sea la secuencia verdadera de la reacción, todo lo que se puede decir es que el mecanismo es *posible*, que no es descartable según la cinética.

EJEMPLO 15.10

Comprobación de un mecanismo de reacción. A continuación se da un mecanismo alternativo para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$. Demuestre que este mecanismo es consistente con la ecuación de velocidad (15.24).

$$\textit{Rápida:} \quad NO(g) + O_2(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3(g)$$

$$\textit{Lenta:} \quad NO_3(g) + NO(g) \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2(g)$$

$$\textit{Neta:} \quad 2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Solución

La ecuación de velocidad para la etapa determinante de la velocidad es

$$\text{velocidad de reacción} = k_3[NO_3][NO]$$

Para eliminar $[NO_3]$ se supone que el preequilibrio se establece rápidamente y se escribe:

$$\text{velocidad de la reacción directa} = \text{velocidad de la reacción inversa}$$

$$k_1[NO][O_2] = k_2[NO_3]$$

A continuación se reordena esta ecuación de modo que se obtenga la expresión de una constante de equilibrio en función de las constantes de velocidad k_1 y k_2:

$$K_2 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

Despejando $[NO_3]$ en esta expresión se obtiene:

$$[NO_3] = K_2[NO][O_2]$$

Finalmente sustituimos este valor de $[NO_3]$ en la ecuación de velocidad para la etapa determinante de la velocidad: velocidad $= k_3[NO_3][NO]$

$$\text{velocidad de reacción} = k_3K_2[NO]^2[O_2] = k_3 \times \frac{k_1}{k_2}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \qquad (15.24)$$

Observe que este mecanismo también reproduce la ecuación de velocidad experimental. Sería necesario hacer más experimentos para decidir entre los dos mecanismos.

Ejemplo práctico A: Para la reacción $CO + NO_2 \longrightarrow CO_2 + NO$, se ha propuesto un mecanismo en dos etapas. La segunda etapa, que es rápida, es $NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$. ¿Cuál debe ser la etapa *lenta*? ¿Cuál espera que sea la ecuación de velocidad? Razone su respuesta.

Ejemplo práctico B: Demuestre que el mecanismo propuesto para la reacción $2\,NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2F(g)$ es aceptable. La ecuación de velocidad de la reacción es velocidad $= k[NO_2][F_2]$.

Rápida: $NO_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons NO_2F_2(g)$

Lenta: $NO_2F_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) + F(g)$

Rápida: $F(g) + NO_2(g) \longrightarrow NO_2F(g)$

Aproximación del estado estacionario

Los mecanismos de reacción que se han examinado hasta ahora tienen una determinada etapa limitante de la velocidad, a partir de la cual puede establecerse la ecuación de velocidad de la reacción si se deducen relaciones para las concentraciones de los intermedios. Sin embargo, en los mecanismos de reacciones complejas con varias etapas puede haber más de una etapa que limite la velocidad de la reacción.

Como ejemplo, consideremos otra vez el primer mecanismo presentado para la reacción del óxido nítrico con el oxígeno, pero sin hacer suposiciones esta vez sobre las velocidades relativas de las etapas del mecanismo. El mecanismo propuesto es

$$NO + NO \xrightarrow{k_1} N_2O_2$$
$$N_2O_2 \xrightarrow{k_2} NO + NO$$
$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2$$

Para mayor claridad, la reacción reversible primera se ha escrito como suma de dos etapas directas.

Se elige una de las etapas del mecanismo que proporcione una relación adecuada para la velocidad de reacción. En este caso se elige la tercera etapa, puesto que implica la desaparición del O_2. Por tanto, la velocidad de reacción a partir de este mecanismo es

$$\text{velocidad de reacción} = k_3[N_2O_2][O_2] \qquad (15.27)$$

RECUERDE ▶ que la velocidad de variación de la concentración de una sustancia se anula cuando la concentración de esa sustancia permanece constante.

Como antes, debemos eliminar de esta ecuación de velocidad el intermedio N_2O_2. Podemos hacerlo suponiendo que $[N_2O_2]$ alcanza la *condición del estado estacionario*, en la que el N_2O_2 se produce y se consume a igual velocidad. Es decir, $[N_2O_2]$ permanece constante en la mayor parte del transcurso de la reacción. Podemos utilizar la suposición del estado estacionario para expresar $[N_2O_2]$ en función de $[NO]$.

$$\Delta[N_2O_2]/\Delta t = \text{velocidad de formación del } N_2O_2 + \text{velocidad de desaparición del } N_2O_2 = 0$$
$$\text{velocidad de formación del } N_2O_2 = -(\text{velocidad de desaparición del } N_2O_2)$$

La velocidad de desaparición del N_2O_2 tiene dos contribuciones, la etapa inversa de la Ecuación (15.25) y la etapa directa de la Ecuación (15.26), de modo que se puede escribir:

$$\text{velocidad de desaparición de } N_2O_2 = -(k_3[N_2O_2][O_2] + k_2[N_2O_2])$$

donde se han sumado las velocidades de las etapas en las que se consume el N_2O_2; el signo menos significa que hay una disminución de la concentración. Ahora, como indica la hipótesis del estado estacionario, se igualan la velocidad de desaparición del N_2O_2 cambiada de signo con la velocidad de aparición del N_2O_2 que es $k_1\,[NO]^2$.

$$k_1[NO]^2 = k_2[N_2O_2] + k_3[N_2O_2][O_2] = [N_2O_2](k_2 + k_3[O_2])$$

Despejando $[N_2O_2]$ en esta expresión se obtiene

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{(k_2 + k_3[O_2])}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (15.27) se obtiene

$$\text{velocidad} = k_3[O_2][N_2O_2] = k_3[O_2]\left(\frac{k_1[NO]^2}{k_2 + k_3[O_2]}\right)$$

o

$$\text{velocidad} = \frac{k_1k_3[O_2][NO]^2}{(k_2 + k_3[O_2])}$$

Por tanto, esta es la ecuación de velocidad para el mecanismo propuesto, basada en la hipótesis del estado estacionario. Esta ecuación de velocidad es más complicada que la ecuación de velocidad determinada experimentalmente. ¿Qué ha sucedido? Al llevar a cabo el cálculo del estado estacionario, no se ha hecho ninguna suposición sobre las velocidades relativas de las tres etapas del mecanismo. Si se supone ahora que la velocidad de desaparición del N_2O_2 en la segunda etapa del mecanismo propuesto es mayor que la velocidad de desaparición del N_2O_2 en la tercera etapa de este mecanismo, se obtiene

$$k_2[N_2O_2] > k_3\,[N_2O_2][O_2]$$

que significa

$$k_2 > k_3\,[O_2]$$

y

$$k_2 + k_3[O_2] \cong k_2$$

de modo que

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_2}$$

Si se sustituye esta expresión de $[N_2O_2]$ en la ecuación de velocidad (15.27) y se escribe k en vez de k_1k_3/k_2, se obtiene para la reacción global

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{k_1k_3}{k_2}[NO]^2[O_2] = k[NO]^2[O_2] \qquad (15.24)$$

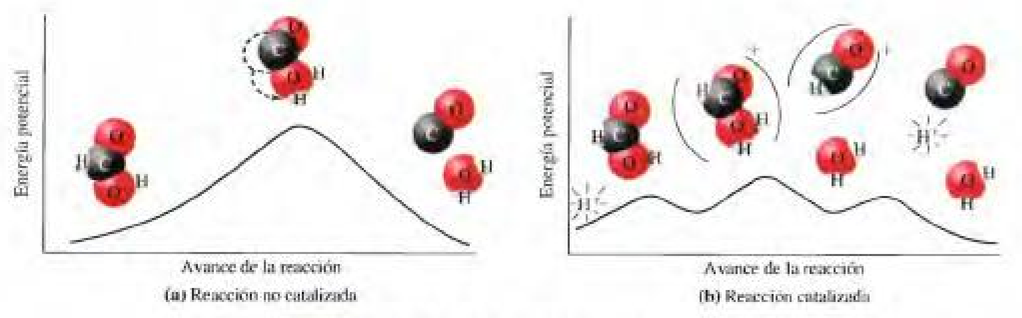
Cuando se aplica la hipótesis del estado estacionario sin especificar ninguna etapa determinante de la velocidad se suele obtener una ecuación de velocidad complicada. Más adelante en este capítulo, en la sección sobre catálisis enzimática, se verá la utilización de una ecuación de velocidad de este tipo.

15.11 Catálisis

Generalmente se puede acelerar una reacción elevando la temperatura. Otra manera de acelerar una reacción es utilizando un catalizador. Un **catalizador** proporciona una secuencia alternativa de la reacción con una menor energía de activación. El catalizador participa en la reacción química sin experimentar un cambio permanente. Por ello su fórmula no aparece en la ecuación química global. (Su fórmula se sitúa generalmente sobre la flecha de la reacción.)

El éxito de un proceso químico radica frecuentemente en encontrar el catalizador adecuado, como en la fabricación del ácido nítrico. Llevando a cabo la oxidación del $NH_3(g)$ muy deprisa (en menos de 1 ms) en presencia del catalizador Pt-Rh, puede obtenerse como producto NO(g) en vez de $N_2(g)$. A continuación es fácil obtener $HNO_3(aq)$ a partir del NO(g) (*véase* la Sección 8.2).

En esta sección se describen en primer lugar los dos tipos básicos de catálisis, homogénea y heterogénea, y a continuación se describen la descomposición catalizada del $H_2O_2(aq)$ y los catalizadores biológicos denominados enzimas.



▲ FIGURA 15.15 **Ejemplo de catálisis homogénea**
La energía de activación se rebaja en presencia del H^+, que es un catalizador para la descomposición del HCOOH.

Catálisis homogénea

La Figura 15.15 muestra dos perfiles de la reacción de descomposición del ácido fórmico (HCOOH). En la reacción sin catalizar debe transferirse un átomo de H de una parte a otra de la molécula del ácido fórmico, como indica la flecha. Entonces se rompe un enlace C—O. Como hace falta mucha energía para la transferencia de este átomo, la energía de activación es alta y la reacción es lenta.

En la descomposición del ácido fórmico catalizada por un ácido, un ion hidrógeno procedente de la disolución se une al átomo de O que está unido por un enlace simple al átomo de C formándose $(HCOOH_2)^+$. El enlace C—O se rompe y un átomo de H, unido a un átomo de carbono en la especie intermedia $(HCO)^+$, se incorpora a la disolución como H^+.

$$\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}H} + H^+ \longrightarrow \left(\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O}{-}H}\right)^+ \longrightarrow \left(\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}\right)^+ + H_2O$$

$$\left(\mathrm{H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}\right)^+ \longrightarrow H^+ + C{\equiv}O$$

La secuencia de la reacción catalizada no requiere que se transfiera un átomo de H dentro de la molécula del ácido fórmico, tiene una energía de activación menor que la reacción sin catalizar y transcurre a mayor velocidad. Como los reactivos y los productos de esta reacción están todos ellos presentes en la disolución o mezcla homogénea, este tipo de catálisis se denomina catálisis *homogénea*.

Catálisis heterogénea

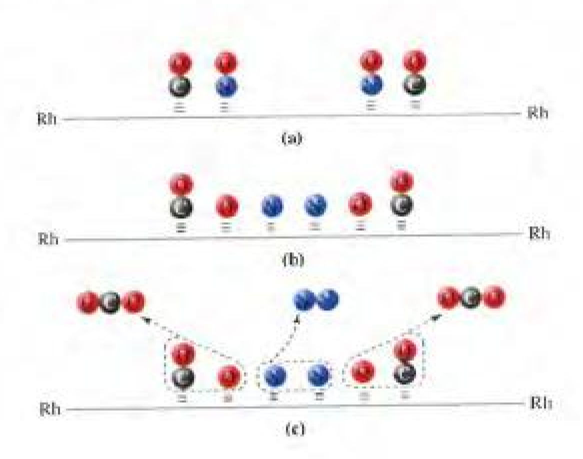
Muchas reacciones pueden ser catalizadas haciendo que transcurran sobre una superficie sólida apropiada. Los intermedios de reacción cruciales se sitúan sobre la superficie. Este tipo de catálisis se denomina catálisis *heterogénea* porque el catalizador está en una fase de la materia distinta de la de los reactivos y productos. Muchos elementos de transición y sus compuestos presentan actividad catalítica. No se conocen todos los detalles del mecanismo de la catálisis heterogénea, pero la disponibilidad de electrones en orbitales *d* en los átomos de la superficie puede jugar un papel importante.

Una característica clave de la catálisis heterogénea es que los reactivos de una fase gaseosa o líquida se adsorban o unan a la superficie del catalizador. No todos los átomos superficiales son igualmente efectivos para la catálisis; los átomos efectivos se denominan **posiciones activas**. Básicamente la catálisis heterogénea implica (1) *adsorción* de reactivos; (2) difusión de los reactivos sobre la superficie; (3) reacción en una posición activa formándose un producto adsorbido; (4) *desorción* del producto.

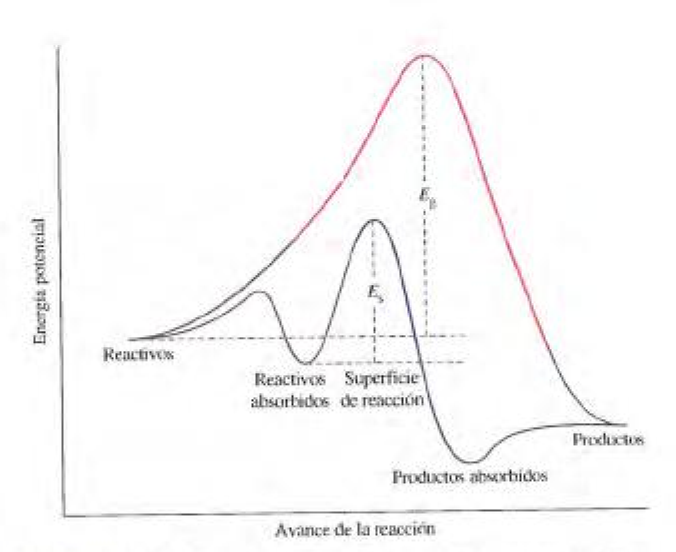


Película sobre catálisis, animación sobre reacciones superficiales, hidrogenación

En el Capítulo 8 se describe la oxidación de CO a CO_2 y la reducción de NO a N_2 en los gases resultantes de la combustión en automóviles como medida para reducir la contaminación (*véase* la Sección 8.2). La Figura 15.16 muestra cómo se piensa que transcurre esta reacción sobre la superficie del metal rodio en un convertidor catalítico. En general, el perfil de reacción de una reacción catalizada sobre una superficie es similar al mostrado en la Figura 15.17.



▶ FIGURA 15.16
Catálisis heterogénea en la reacción
$$2\,CO + 2\,NO \xrightarrow{Rh} 2\,CO_2 + N_2$$
(a) Las moléculas de CO y NO se adsorben sobre la superficie de rodio. **(b)** Las moléculas de NO adsorbidas se disocian en átomos adsorbidos de N y O. **(c)** Las moléculas de CO adsorbidas y los átomos de O adsorbidos se combinan formándose moléculas de CO_2 que se desorben. Dos átomos de N se combinan y se desorben como una molécula de N_2.



▲ FIGURA 15.17 **Perfil de reacción para una reacción catalizada por una superficie.** La energía de activación, E_s, del perfil de reacción (azul) para una reacción catalizada por una superficie es considerablemente inferior a la del perfil de reacción (rojo) para una reacción en fase gaseosa no catalizada, E_g.

La descomposición catalizada del peróxido de hidrógeno

Como se ha advertido previamente (*véase* la nota a pie de página al comienzo de la Sección 15.2), la descomposición del $H_2O_2(aq)$ es una reacción lenta y, en general, debe ser catalizada. El ion ioduro es un buen catalizador que parece actuar según el siguiente mecanismo en dos etapas.

$$\textit{Lenta:}\quad H_2O_2 + I^- \longrightarrow OI^- + H_2O$$
$$\textit{Rápida:}\quad H_2O_2 + OI^- \longrightarrow H_2O + I^- + O_2(g)$$
$$\textit{Neta:}\quad 2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2(g)$$

Muchas personas pierden la capacidad de producir lactosa cuando se hacen adultos. La lactosa pasa del intestino delgado al colón de estas personas y allí fermenta, pudiendo causar importantes problemas gástricos. ▶

Como se requiere en una reacción catalizada, la fórmula del catalizador no aparece en la ecuación neta. Tampoco aparece la especie intermedia OI^-. La velocidad de reacción del H_2O_2 está determinada por la velocidad de la primera etapa que es lenta.

$$\text{velocidad de reacción del } H_2O_2 = k[H_2O_2][I^-] \qquad (15.28)$$

Como el I^- se regenera constantemente, su concentración permanece constante durante la reacción. Si se sustituye el producto de los términos constantes $k[I^-]$ por una nueva constante, k', se puede escribir la ecuación de velocidad como

$$\text{velocidad de reacción del } H_2O_2 = k'[H_2O_2] \qquad (15.29)$$

La Ecuación (15.28) indica que la velocidad de descomposición del $H_2O_2(aq)$ depende de la concentración inicial de I^-. Para cada valor de la concentración inicial del I^-, se obtiene una constante de velocidad distinta, k', en la Ecuación (15.29).

Acabamos de describir la catálisis homogénea de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Esta descomposición también puede catalizarse por catálisis heterogénea (*véase* la fotografía al comienzo de este capítulo).

Las enzimas como catalizadores

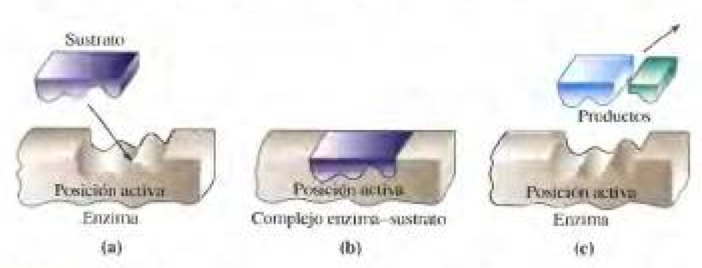
Al contrario que el platino, catalizador de una gran variedad de reacciones, la acción catalítica de las proteínas de masa molar grande conocidas como **enzimas** es muy específica. Por ejemplo, en la digestión de la leche, un azúcar complejo, la lactosa, se descompone en dos azúcares más simples, glucosa y galactosa. Esto ocurre en presencia de la enzima *lactasa*.

$$\underset{\text{“azucar de la leche”}}{\text{lactosa}} \xrightarrow{\text{lactasa}} \text{glucosa} + \text{galactosa}$$



▲ Representación mediante ordenador de la enzima fosfoglicerato kinasa (el esqueleto de carbonos está representado por la cinta azul). En verde puede verse una moléculas del sustrato ATP.

Los bioquímicos describen la actividad enzimática con un modelo de "llave y cerradura" (*veáse* la Figura 15.18). La sustancia que reacciona llamada **sustrato** (S) se une a



▲ **FIGURA 15.18 Modelo de llave y cerradura para la actividad enzimática**
(a) El sustrato se une a una posición activa de la molécula de enzima. **(b)** Tiene lugar la reacción. **(c)** Las moléculas de producto abandonan la posición activa, liberando la enzima para unirse con otra molécula de sustrato. Para que se establezca un complejo, el sustrato y la enzima deben tener estructuras complementarias, de ahí el término de *llave y cerradura*.



▲ **FIGURA 15.19**
Dependencia de la velocidad de una reacción enzimática con la concentración del sustrato

una enzima (E) en una determinada posición denominada posición activa formándose el complejo (ES). El complejo se descompone formándose productos (P) y regenerándose la enzima.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

La mayor parte de las reacciones enzimáticas del cuerpo humano alcanzan su máxima velocidad a aproximadamente 37 °C (temperatura del cuerpo). Si la temperatura aumenta muy por encima de este valor, la estructura de la enzima cambia, las posiciones activas se alteran y se pierde la actividad enzimática.

La determinación de las velocidades de las reacciones enzimáticas es una parte importante de los estudios sobre enzimas. La Figura 15.19 muestra una representación de la velocidad de reacción frente a la concentración del sustrato e ilustra las características de estas reacciones. Para valores pequeños de la concentración del sustrato, la velocidad de la reacción es proporcional a esta concentración, [S]. La reacción es de primer orden: velocidad de reacción $= k[S]$. Cuando la concentración del sustrato es alta, la velocidad es independiente de [S]. La reacción sigue una ecuación de velocidad de orden cero: velocidad de reacción $= k$.

Este comportamiento queda explicado por el mecanismo en tres etapas que se acaba de dar. La velocidad de aparición del producto suele ser denominada por los bioquímicos velocidad de reacción (V) y viene dada por

$$\text{velocidad de producción de } P = V = k_2[ES]$$

Para seguir adelante hace falta una expresión para la concentración del complejo enzima-sustrato; esta expresión puede obtenerse si se aplica la aproximación del estado estacionario al complejo enzima-sustrato.

$$\text{velocidad de formación de ES} = \text{velocidad de destrucción de ES}$$

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \qquad (15.30)$$

En esta ecuación se puede despejar [ES], pero queda en función de la concentración de enzima libre E que no se conoce. Sin embargo, sí que se conoce la concentración *total* de la enzima en el experimento, $[E_0]$. Aplicando la condición del *balance de materia* se obtiene

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

Despejando en esta ecuación [E] y sustituyendo el resultado en la Ecuación (15.30) se obtiene la expresión de la concentración del complejo enzima-sustrato.

$$k_1[S]([E_0] - [ES]) = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

Sustituyendo este valor en la velocidad de reacción se obtiene

$$V = \frac{k_2 k_1[E_0][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

Es mejor escribir esta ecuación dividiendo el numerador y denominador por k_1 y sustituyendo el cociente de constantes de velocidad por una única constante K_M.

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

▶ El mecanismo de reacción aquí esbozado fue propuesto por Michaelis y Menten en 1913, a ello se debe el subíndice M de la constante K_M.

El resultado final es

$$V = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]} \qquad (15.31)$$

Comprobemos ahora si la velocidad de reacción V dada por la Ecuación (15.31) depende de la concentración del sustrato del modo mostrado en la Figura 15.19. Para concentraciones suficientemente bajas de S se cumple la desigualdad,

$$K_M \gg [S]$$

Si se desprecia [S] frente a K_M en el denominador se obtiene la siguiente expresión de la velocidad de la reacción.

$$V = \frac{k_2}{K_M}[E_0][S]$$

Dado que la concentración total de la enzima permanece constante, la ecuación de velocidad es de primer orden con respecto al sustrato, como se observa experimentalmente.

El otro caso límite es cuando la velocidad de la reacción se hace independiente de la concentración del sustrato. Para concentraciones de sustrato suficientemente altas se cumple,

$$[S] \gg K_M$$

y

$$V = k_2[E_0]$$

En esta situación, para una concentración de enzima dada, la velocidad de reacción permanece constante y se alcanza el máximo valor de la velocidad de reacción para la enzima en cuestión. Esta velocidad corresponde a la meseta observada experimentalmente para concentraciones de sustrato altas en las representaciones como la Figura 15.19. Existe, por tanto, concordancia entre las predicciones del mecanismo postulado y los resultados experimentales. Como es habitual en el método científico, los mecanismos postulados se comprueban continuamente con los nuevos experimentos y, si es necesario, se modifican.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué cambia el orden de reacción de una reacción enzimática de oden uno a cero dependiendo de la concentración de sustrato?

La situación es muy parecida a la que se observa en un grupo de teléfonos en la terminal de un aeropuerto. Los teléfonos semejan las posiciones activas y las personas que llaman las moléculas de sustrato. Cuando la terminal está relativamente vacía ([S] baja), la velocidad a la que se hacen las llamadas depende del número de personas presentes. Cuando la terminal está llena con personas haciendo cola para llamar, las llamadas se hacen a una velocidad prácticamente constante, que depende del número de teléfonos y no del número de personas presentes.

Resumen

La velocidad de una reacción está relacionada con la velocidad de variación de la concentración de un reactivo o producto. Las velocidades pueden calcularse por medio de una expresión del tipo $\Delta[A]/\Delta t$ o pueden determinarse a partir de la pendiente de una línea tangente en un gráfico concentración-tiempo. La relación entre la velocidad de una reacción y las concentraciones de los reactivos se denomina ecuación de velocidad y tiene la forma: velocidad de reacción $= k[A]^m[B]^n \ldots$

El orden de reacción se refiere a los exponentes $m, n, \ldots$ en la ecuación de velocidad. En este capítulo se consideran reacciones de orden cero, primero y segundo, principalmente del tipo $A \longrightarrow$ productos. Un método para determinar el orden de una reacción consiste en medir las velocidades iniciales de la reacción para distintos valores de las concentraciones iniciales de los reactivos. Otro método requiere representar una función adecuada de la concentración frente al tiempo. Un tercer método consiste en llevar a cabo una serie de cálculos de la constante de velocidad k utilizando la ecuación integrada de velocidad.

La base teórica de la cinética química es que las reacciones implican colisiones moleculares y que solamente las colisiones en las que las moléculas tengan suficiente energía y una orientación adecuada darán lugar a la reacción. Un perfil de reacción es una representación de los cambios energéticos durante el transcurso de una reacción, elevándose desde la energía de los reactivos hasta un

Atención a... Combustión y explosiones



◄ Los propulsores principales que proporcionan energía para poner en órbita el transbordador espacial se basan en la combustión controlada de hidrógeno y oxígeno.

A veces sólo existe una fina línea divisoria entre la reacciones de combustión y las explosiones. Una explosión típica es una reacción de combustión que se automantiene trancurriendo a una velocidad creciente, sin que pueda ser detenida hasta haberse consumido los reactivos. Comprender bien el mecanismo de las reacciones de combustión y explosión puede ayudarnos a establer las condiciones para lograr las primeras y evitar las segundas.

El contraste entre ambas situaciones se pone de manifiesto en la reacción

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

Esta reacción, llevada a cabo de forma controlada, proporciona la energía y el impulso necesario para poner en órbita al transbordador espacial.

Un tipo de explosión, denominada explosión *térmica*, ocurre porque el calor liberado en una reacción exotérmica no puede desprenderse de la mezcla de reacción con suficiente rapidez. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva y con ella aumenta sin control la velocidad de reacción. Otra causa de las reacciones explosivas es el mecanismo de *cadena ramificada*, que se muestra a continuación de forma simplificada para la reacción entre hidrógeno y oxígeno.

máximo para el estado de transición y descendiendo hasta la energía de los productos. La energía de activación de la reacción es la diferencia entre la energía del complejo activado en el estado de transición y la energía de los reactivos. La diferencia entre los estados de energía de los productos y los reactivos es la variación de entalpía de la reacción. Se pueden aumentar las velocidades de las reacciones químicas elevando la temperatura o utilizando un catalizador. Un catalizador cambia la secuencia de la reacción a una de menor energía de activación. Los catalizadores de las reacciones de los seres vivos se denominan enzimas.

Para proponer un mecanismo de una reacción química, se postulan una serie de procesos elementales. Se escriben las ecuaciones de velocidad para estos procesos elementales y se combinan para obtener una ecuación de velocidad para la rección global. Para que el mecanismo sea *aceptable*, debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global y con la ecuación de velocidad determinada experimentalmente.

Ejemplo de recapitulación

El nitrato de peroxiacetilo (NPA) es un contaminante atmosférico que aparece en el smog fotoquímico por reacción de los hidrocarburos con los óxidos de nitrógeno en presencia de la luz solar. El NPA es inestable y se disocia en radicales peroxiacetilo y $NO_2(g)$. Su presencia en el aire contaminado representa una especie de depósito para almacenar NO_2.

$$\underset{\text{NPA}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OONO_2} \longrightarrow \underset{\text{radical peroxiacetilo}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OO} + NO_2$$

La descomposición del NPA es de primer orden, su vida media es de 35 h a 0 °C y 30,0 min a 25 °C. Una muestra de aire que contiene $5{,}0 \times 10^{14}$ moléculas de NPA por litro, ¿a qué temperatura alcanzará una velocidad de descomposición de $1{,}0 \times 10^{12}$ moléculas de NPA por litro y minuto?

1. *Determine k a 0 °C y 25 °C.* Para una reacción de primer orden, $k = 0{,}693/t$. Por tanto, a 0 °C, $k = (0{,}693/35\ \text{h}) \times 1\ \text{h}/60\ \text{min} = 3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$; y a 25 °C, $k = 0{,}693/30{,}0\ \text{min} = 2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$.

2. *Determine la energía de activación de la reacción.* Se pueden sustituir los dos valores de k y sus correspondientes temperaturas Kelvin en la ecuación de Arrhenius (15.22) y despejar la energía de activación E_a.

$$\ln\frac{2{,}31 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}}{3{,}3 \times 10^{-4}\ \text{min}^{-1}} = \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

$$= \frac{E_a}{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}}(0{,}00366 - 0{,}00336) = 4{,}25$$

$$E_a = \frac{8{,}3145\ \text{J mol}^{-1} \times 4{,}25}{0{,}00030} = 1{,}2 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}$$

Iniciación:

(1) $H_2 + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + H\cdot$

Propagación:

(2) $HO_2\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H_2O$

(3) $HO\cdot + H_2 \longrightarrow H\cdot + H_2O$

Ramificación:

(4) $H\cdot + O_2 \longrightarrow O\cdot + HO\cdot$

(5) $O\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$

Terminación:

(6) $O\cdot + O\cdot + M \longrightarrow O_2 + M^*$

etc.

Como ya se ha indicado (*véase* el final de la Sección 11.6), un *radical libre* es un fragmento molecular muy reactivo que tiene uno o más electrones desapareados. Los radicales libres se producen en reacciones tales como la etapa (1) que se acaba de mostrar. En las etapas (2) y (3) por cada radical libre consumido se forma una molécula del producto agua junto con otro radical libre. En estas etapas, llamadas etapas de *propagación*, se continúa la "cadena" de la reacción.

En las etapas (4) y (5) se combinan un radical libre y una molécula obteniéndose *dos* nuevos radicales libres y la cadena se ramifica. Al seguir ramificándose cada vez más la cadena de la reacción, se producen radicales libres de modo creciente y la reacción rápidamente se hace explosiva.

Un método de evitar que una reacción de combustión se haga explosiva consiste en mantener muy baja la concentración de uno de los reactivos. La velocidad de reacción disminuye debido a la baja concentración de este reactivo. Otro método consiste en introducir en la mezcla de reacción una especie M que absorba energía de los radicales libres haciendo que se combinen entre ellos, como en la etapa de *terminación* (6). La energía de la especie excitada M* se disipa sin que se formen nuevos radicales libres. También puede elegirse una especie M que reaccione con los radicales libres, esto hace disminuir su número. Otro procedimiento de evitar las explosiones consiste en mantener a presión baja la mezcla gaseosa. Así muchos de los radicales libres formados pueden alcanzar las paredes del recipiente sin experimentar reacciones. Los radicales libres pierden energía en las paredes y se combinan según reacciones similares a la etapa (6). Por el contrario, a presiones más altas los radicales libres tienen una probabilidad más alta de chocar con las moléculas de los reactivos antes de alcanzar las paredes del recipiente. En estas condiciones de nuevo el resultado probable es una explosión en vez de una combustión uniforme.

3. *Determine k a la temperatura desconocida.* Como la reacción es de primer orden, la velocidad de reacción es, velocidad = k [NPA]. Además, como las magnitudes mol/L y moléculas/L son proporcionales entre sí, se puede trabajar con la concentración del NPA en moléculas por litro. Para una reacción de primer orden, velocidad de reacción = k [NPA], que se puede expresar como sigue.

$$k = \frac{\text{velocidad de reacción}}{[\text{NPA}]} = \frac{1{,}0 \times 10^{12}\ \text{moléculas L}^{-1}\ \text{min}^{-1}}{5{,}0 \times 10^{14}\ \text{moléculas L}^{-1}} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

4. *Determine la temperatura desconocida.* Se puede utilizar el valor $k = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$ como k_2. Como k_1 se puede utilizar el valor de k a 0 °C o 25 °C. T_2 es la temperatura desconocida y T_1 es la temperatura correspondiente a k_1. En el apartado 2 se ha calculado E_a. Despeje la temperatura desconocida en la ecuación de Arrhenius (15.22). La solución es 283 K.

Términos clave

catalizador (15.11)
complejo activado (15.8)
constante de velocidad, k (15.3)
ecuación de velocidad (15.3)
ecuación integrada de velocidad (15.4)
energía de activación (15.8)
enzima (15.11)
estado de transición (15.8)
etapa determinante de la velocidad (15.10)
frecuencia de colisión (15.8)
intermedio de reacción (15.10)
mecanismo de reacción (15.10)
orden de reacción (15.3)
perfil de la reacción (15.8)
posiciones activas (15.11)
proceso elemental (15.10)
proceso unimolecular (15.10)
procesos bimoleculares (15.10)
reacción de orden cero (15.4)
reacción de primer orden (15.5)
reacción de segundo orden (15.6)
sustrato (15.11)
velocidad de reacción (15.1)
velocidad de reacción inicial (15.2)
velocidad de reacción instantánea (15.2)
vida media (15.5)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** $[A]_0$; **(b)** k; **(c)** $t_{1/2}$; **(d)** reacción de orden cero; **(e)** catalizador.
2. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, fenómenos o métodos: **(a)** método de las velocidades iniciales; **(b)** complejo activado; **(c)** mecanismo de reacción; **(d)** catálisis heterogénea; **(e)** etapa determinante de la velocidad.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** reacciones de primer y segundo orden; **(b)** ecuación de velocidad y ecuación integrada de velocidad; **(c)** energía de activación y entalpía de reacción; **(d)** proceso elemental y reacción neta **(e)** enzima y sustrato.
4. En la reacción A $\longrightarrow$ productos, la concentración de A es inicialmente 0,2643 M y 35 min más tarde 0,1832 M. ¿Cuál es la velocidad inicial de reacción de A, expresada en **(a)** M min^{-1}; **(b)** M s^{-1}?
5. Para la reacción 2 A + B $\longrightarrow$ C + 3 D, se encuentra que el reactivo A reacciona con una velocidad de $6{,}2 \times 10^{-4}$ M s^{-1}. **(a)** ¿Cuál es la velocidad de reacción en este momento?; **(b)** ¿Cuál es la velocidad de desaparición de B?; **(c)** ¿Cuál es la velocidad de formación de D?
6. A partir de la Figura 15.2 estime la velocidad de reacción para **(a)** t = 800 s; **(b)** el tiempo en el que $[H_2O_2]$ = 0,50 M.
7. Una reacción de primer orden A $\longrightarrow$ productos tiene una vida media de 75 s. ¿Cuál de las siguientes proposiciones es correcta para esta reacción y qué está equivocado en las otras tres? **(a)** La reacción transcurre por completo en 150 s; **(b)** la cantidad de A que queda después de 150 s es la mitad de la que queda después de 75 s; **(c)** se consume la misma cantidad de A por cada 75 s transcurridos de reacción; **(d)** se consume una cuarta parte de la cantidad original de A en los primeros 37,5 s de la reacción.
8. La reacción A + B $\longrightarrow$ C + D es de segundo orden en A y de orden cero en B. El valor de k es 0,0103 M^{-1} min^{-1}. ¿Cuál es la velocidad de la reacción cuando [A] = 0,116 M y [B] = 3,83 M?
9. Una reacción de primer orden A $\longrightarrow$ productos tiene una vida media de 19,8 min. ¿Cuál es la velocidad de la reacción cuando [A] = 0,632 M?
10. Una reacción transcurre al 50 por ciento en 30,0 min. ¿Cuánto tiempo pasará desde el inicio de la reacción hasta que transcurre al 75 por ciento si la reacción es: **(a)** de primer orden; **(b)** de orden cero?
11. La sustancia A se descompone según una reacción de primer orden. Inicialmente [A] = 2,00 M y transcurridos 126 min, [A] = 0,250 M. Para esta reacción, ¿cuál es el valor de **(a)** $t_{1/2}$; **(b)** k?
12. La reacción A $\longrightarrow$ productos es de primer orden en A.
    (a) Si se permite que se descompongan 1,60 g de A durante 38 min, la masa de A que permanece sin descomponerse resulta ser 0,40 g. ¿Cuál es la vida media, $t_{1/2}$, de esta reacción?
    (b) Si se comienza con 1,60 g de A, ¿qué masa de A permanece sin decomponerse al cabo de 1,00 h?
13. En la reacción de primer orden A $\longrightarrow$ productos, [A] = 0,816 M inicialmente y [A] = 0,632 M transcurridos 16,0 min.
    (a) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k?
    (b) ¿Cuál es la vida media de esta reacción?
    (c) ¿Cuánto tiempo debe pasar para que [A] = 0,235 M?
    (d) ¿Cuál será el valor de [A] transcurridas 2,5 h?
14. La velocidad inicial de la reacción A + B $\longrightarrow$ C + D se determinó en distintas condiciones iniciales, obteniéndose los resultados que se dan en la siguiente tabla:

Expto	[A], M	[B], M	Velocidad inicial, M s^{-1}
1	0,185	0,133	$3{,}35 \times 10^{-4}$
2	0,185	0,266	$1{,}35 \times 10^{-3}$
3	0,370	0,133	$6{,}75 \times 10^{-4}$
4	0,370	0,266	$2{,}70 \times 10^{-3}$

    (a) ¿Cuál es el orden de reacción con respecto a A y a B?
    (b) ¿Cuál es el orden de reacción total?
    (c) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k?
15. Un estudio cinético de la reacción A $\longrightarrow$ productos proporcionó los siguientes datos t = 0 s, [A] = 2,00 M; 500 s, 1,00 M; 1500 s, 0,50 M; 3500 s, 0,25 M. Determine el orden de esta reacción *sin llevar a cabo cálculos detallados* e indique el razonamiento utilizado.
16. La reacción A + 2 B $\longrightarrow$ C + 2 D tiene ΔH = +25 kJ. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre la energía de activación de la reacción es verdadera? E_a = **(a)** −25 kJ; **(b)** +25 kJ; **(c)** menos de +25 kJ; **(d)** más de +25 kJ. Razone su respuesta.
17. Se ha determinado la constante de velocidad de la reacción $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\ HI(g)$ a las siguientes temperaturas: 599 K, $k = 5{,}4 \times 10^{-4}$ M^{-1} s^{-1}; 683 K, $k = 2{,}8 \times 10^{-2}$ M^{-1} s^{-1}.
    (a) Calcule la energía de activación de la reacción.
    (b) ¿A qué temperatura tendrá la constante de velocidad el valor $k = 5{,}0 \times 10^{-3}$ M^{-1} s^{-1}?

En la siguiente tabla se dan tres conjuntos distintos de datos de [A] frente al tiempo para la reacción A $\longrightarrow$ productos. (*Sugerencia:* hay varias maneras de obtener las respuestas de las siguientes seis cuestiones.)

Datos de los ejercicios 18–23

I		II		III	
Tiempo, s	[A], M	Tiempo, s	[A], M	Tiempo, s	[A], M
0	1,00	0	1,00	0	1,00
25	0,78	25	0,75	25	0,80
50	0,61	50	0,50	50	0,67
75	0,47	75	0,25	75	0,57
100	0,37	100	0,00	100	0,50
150	0,22			150	0,40
200	0,14			200	0,33
250	0,08			250	0,29

18. ¿Cuál de estos conjuntos de datos corresponde a una reacción de **(a)** orden cero, **(b)** primer orden, **(c)** segundo orden?

19. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad k de la reacción de orden cero?

20. ¿Cuál es la vida media aproximada de la reacción de primer orden?

21. ¿Cuál es la velocidad inicial aproximada de la reacción de segundo orden?

22. ¿Cuál es la velocidad de reacción aproximada a $t = 75$ s para la reacción de **(a)** orden cero, **(b)** primer orden, **(c)** segundo orden?

23. ¿Cuál es la concentración aproximada de A que queda después de 110 s para la reacción de **(a)** orden cero, **(b)** primer orden, **(c)** segundo orden?

24. Para la reacción $A + 2\,B \longrightarrow C + D$, la ecuación de velocidad es: velocidad de reacción $= k[A][B]$.

(a) Demuestre que el siguiente mecanismo es consistente con la estequiometría de la reacción neta y con la ecuación de velocidad.

$$A + B \longrightarrow I \quad \text{(lenta)}$$
$$I + B \longrightarrow C + D \quad \text{(rápida)}$$

(b) Demuestre que el siguiente mecanismo es consistente con la estequiometría de la reacción neta pero *no* lo es con la ecuación de velocidad.

$$2\,B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B_2 \quad \text{(rápida)}$$
$$A + B_2 \xrightarrow{k_3} C + D \quad \text{(lenta)}$$

Ejercicios

Velocidades de reacción

25. En la reacción $A \longrightarrow$ productos, se encuentra que [A] tiene un valor de 0,485 M a $t = 71{,}5$ s y de 0,474 M a $t = 82{,}4$ s. ¿Cuál será la velocidad media de la reacción durante este intervalo de tiempo?

26. En la reacción $A \longrightarrow$ productos, a $t = 0$, $[A] = 0{,}1565$ M. Después de 1,00 min, $[A] = 0{,}1498$ M y después de 2,00 min, $[A] = 0{,}1433$ M.
(a) Calcule la velocidad media de la reacción durante el primer minuto y durante el segundo minuto.
(b) ¿Por qué no son iguales estas dos velocidades?

27. En la reacción $A \longrightarrow$ productos, transcurridos 4,40 min desde el comienzo de la reacción, $[A] = 0{,}588$ M. La velocidad de reacción en este instante resulta ser velocidad $= -\Delta[A]/\Delta t = 2{,}2 \times 10^{-2}$ M min^{-1}. Suponga que esta velocidad se mantiene constante durante un corto período de tiempo.
(a) ¿Cuál es el valor de [A] transcurridos 5,00 min desde el comienzo de la reacción?
(b) ¿Qué tiempo debe transcurrir una vez iniciada la reacción para que $[A] = 0{,}565$ M?

28. *Véase* el experimento 2 de la Tabla 15.3, la reacción (15.7) y la ecuación de velocidad (15.8). Exactamente una hora después de empezar la reacción, ¿cuáles son los valores de **(a)** $[HgCl_2]$ y **(b)** $[C_2O_4^{2-}]$ en la mezcla?

29. La reacción $A + 2\,B \longrightarrow 2\,C$ tiene una velocidad de $1{,}76 \times 10^{-5}$ M s^{-1} en el momento en que $[A] = 0{,}3580$ M.
(a) ¿Cuál es la velocidad de formación de C?
(b) ¿Cuál será el valor de [A] 1,00 min más tarde?
(c) Suponga que la velocidad se mantiene en $1{,}76 \times 10^{-5}$ M s^{-1}. ¿Cuánto tiempo será necesario para que [A] varíe de 0,3580 a 0,3500 M?

30. Si la velocidad de la reacción (15.3) es $5{,}7 \times 10^{-4}$ M s^{-1}, ¿cuál es la velocidad de aparición de $O_2(g)$ a partir de 1,00 L de $H_2O_2(aq)$, expresada en **(a)** mol O_2 s^{-1}; **(b)** mol O_2 min^{-1}; **(c)** mL O_2(condiciones estándar) min^{-1}?

31. En la reacción $A(g) \longrightarrow 2\,B(g) + C(g)$ la presión *total* aumenta mientras que la presión *parcial* de A(g) disminuye. Si la presión inicial de A(g) en un recipiente de volumen constante es $1{,}000 \times 10^3$ mmHg,
(a) ¿Cuál será la presión total cuando la reacción ha transcurrido por completo?
(b) ¿Cuál será la presión total cuando la presión parcial de A(g) ha descendido hasta $8{,}00 \times 10^2$ mmHg?

32. A 65 °C la vida media de la descomposición de primer orden del $N_2O_5(g)$ es 2,38 min.

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$$

Si se introducen 1,00 g de N_2O_5 en un matraz de 15 L a 65 °C en el que se ha hecho previamente el vacío,
(a) ¿Cuál es la presión parcial inicial del $N_2O_5(g)$, expresada en mmHg?
(b) ¿Cuál es la presión parcial del $N_2O_5(g)$, expresada en mmHg, cuando han transcurrido 2,38 min?
(c) ¿Cuál es la presión total, expresada en mmHg, después de 2,38 min?

Método de las velocidades iniciales

33. Se han encontrado las siguientes velocidades iniciales para la reacción $A + B \longrightarrow C + D$. ¿Cuál es la ecuación de velocidad de esta reacción?

Expto	[A], M	[B], M	Velocidad inicial, M min^{-1}
1	0,50	1,50	$4{,}2 \times 10^{-3}$
2	1,50	1,50	$1{,}3 \times 10^{-2}$
3	3,00	3,00	$5{,}2 \times 10^{-2}$

34. En tres experimentos distintos se obtuvieron las siguientes velocidades de la reacción $2\,NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$.

Expto	[NO], M inicial	$[Cl_2]$, M inicial	Velocidad inicial de reacción, M s^{-1}
1	0,0125	0,0255	$2{,}27 \times 10^{-5}$
2	0,0125	0,0510	$4{,}55 \times 10^{-5}$
3	0,0250	0,0255	$9{,}08 \times 10^{-5}$

¿Cuál es la ecuación de velocidad de esta reacción?

35. Se han obtenido los siguientes datos de velocidades iniciales para la reacción $A + 2B + C \longrightarrow 2D + E$.

Expto	[A], M	[B], M	[C], M	Velocidad inicial
1	1,40	1,40	1,00	R_1
2	0,70	1,40	1,00	$R_2 = \frac{1}{2} \times R_1$
3	0,70	0,70	1,00	$R_3 = \frac{1}{4} \times R_2$
4	1,40	1,40	0,50	$R_4 = 16 \times R_3$
5	0,70	0,70	0,50	$R_5 = ?$

(a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción con respecto a A, B y C?
(b) ¿Cuál es el valor de R_5 en función de R_1?

36. En la descomposición térmica del acetaldehído,

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

la velocidad de reacción se multiplica por 2,8 cuando se duplica la concentración inicial del acetaldehído. ¿Cuál es el orden de la reacción?

Reacciones de primer orden

37. De las dos proposiciones siguientes sobre una reacción de primer orden $2A \longrightarrow B + C$ una es verdadera y la otra es falsa. Indique cuál es verdadera y cuál falsa, justificando la respuesta.
(a) La velocidad de reacción disminuye al formarse cantidades crecientes de B y C.
(b) El tiempo necesario para que reaccione la mitad de la sustancia A es directamente proporcional a la cantidad de A presente inicialmente.

38. De las dos proposiciones siguientes sobre una reacción de primer orden $2A \longrightarrow B + C$ es verdadera y la otra es falsa. Indique cuál es verdadera y cuál falsa, justificando la respuesta.
(a) El gráfico de [A] frente al tiempo es una línea recta.
(b) La velocidad de reacción es la mitad de la velocidad de desaparición de A.

39. La reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos tiene $t_{1/2} = 180$ s.
(a) ¿Qué porcentaje de una muestra de A permanece *sin reaccionar* transcurridos 900 s desde el comienzo de la reacción?
(b) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando [A] = 0,50 M?

40. La reacción $A \longrightarrow$ productos es de primer orden en A. Inicialmente [A] = 0,800 M y transcurridos 54 min, [A] = 0,100 M.
(a) ¿Para qué tiempo es [A] = 0,025 M ?
(b) ¿Cuál es la velocidad de reacción cuando [A] = 0,025 M?

41. En la reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos se encuentra que el 99 por ciento de la cantidad original del reactivo A se descompone en 137 min. ¿Cuál es la vida media, $t_{1/2}$, de esta reacción de descomposición?

42. La vida media del isótopo radiactivo fósforo-32 es 14,3 días. ¿Cuánto tiempo necesita una muestra de fósforo-32 para perder el 99 por ciento de su radioactividad?

43. El ácido acetilacético, CH_3COCH_2COOH, es un reactivo utilizado en síntesis orgánicas, que se descompone en disolución ácida, obteniéndose acetona y $CO_2(g)$.

$$CH_3COCH_2COOH(aq) \longrightarrow CH_3COCH_3(aq) + CO_2(g)$$

Esta descomposición de primer orden tiene una vida media de 144 min.
(a) ¿Cuánto tiempo será necesario para que se descomponga el 65 por ciento de una muestra de ácido acetilacético?
(b) ¿Cuántos litros de $CO_2(g)$, medidos a 24,5 °C y 748 Torr, se producen cuando una muestra de 10,0 g de CH_3COCH_2COOH se descompone durante 575 min? (Desprecie la solubilidad del $CO_2(g)$ en agua.)

44. La siguiente reacción de primer orden tienen lugar en $CCl_4(l)$ a 45 °C: $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2(g)$. La constante de velocidad es $k = 6{,}2 \times 10^{-4}\ s^{-1}$. Se deja descomponer a 45 °C una muestra de 80,0 g de N_2O_5 en $CCl_4(l)$.
(a) ¿Cuánto tiempo será necesario para que la cantidad de N_2O_5 disminuya hasta 2,5 g?
(b) ¿Cuántos litros de O_2, medidos a 745 mmHg y 45 °C se han producido hasta ese momento?

45. Para la reacción $A \longrightarrow$ productos se han obtenido los siguientes datos de [A] en función del tiempo t = 0 s, [A] = 0,600 M; 100 s, 0,497 M; 200 s, 0,413 M; 300 s, 0,344 M; 400 s, 0,285 M; 600 s, 0,198 M; 1000 s, 0,094 M.
(a) Demuestre que la reacción es de primer orden.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Cuál es el valor de [A] a t = 750 s?

46. La descomposición del dimetil éter a 504 °C es

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

Los siguientes datos son presiones parciales del dimetil éter (DME) en función del tiempo t = 0 s, P_{DME} = 312 mmHg; 390 s, 264 mmHg; 777 s, 224 mmHg; 1195 s, 187 mmHg; 3155 s, 78,5 mmHg.
(a) Demuestre que esta reacción es de primer orden.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Cuál es la presión total transcurridos 390 s?
(d) ¿Cuál es la presión total cuando se ha completado la reacción?
(e) ¿Cuál es la presión total para t = 1000 s?

Reacciones de orden diverso

47. Se ha seguido durante 400 s la reacción de descomposición del HI(g) a 700 K y se han obtenido los siguientes datos: a t = 0, [HI] = 1,00 M; a t = 100 s, [HI] = 0,90 M; a t = 200 s, [HI] = 0,81 M; a t = 300 s, [HI] = 0,74 M; a t = 400 s, [HI] = 0,68 M. ¿Cuáles son el orden de reacción y la constante de velocidad de la reacción: $HI(g) \longrightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} I_2(g)$?
Escriba la ecuación de velocidad de la reacción a 700 K.

48. Para la reacción de desproporción del ácido *p*- toluenosulfínico,

$$3\,ArSO_2H \longrightarrow ArSO_2SAr + ArSO_3H + H_2O$$

[donde Ar = p-$CH_3C_6H_4$—], se han obtenido los siguientes datos t = 0 min, $[ArSO_2H]$ = 0,100 M; 15 min, 0,0863 M; 30 min, 0,0752 M; 45 min, 0,0640 M; 60 min, 0,0568 M; 120 min, 0,0387 M; 180 min, 0,0297 M; 300 min, 0,0196 M.
(a) Demuestre que esta reacción es de segundo orden.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Para qué tiempo será $[ArSO_2H]$ = 0,0500 M?
(d) ¿Para qué tiempo será $[ArSO_2H]$ = 0,0250 M?
(e) ¿Para qué tiempo será $[ArSO_2H]$ = 0,0350 M?

49. Para la reacción A ⟶ productos, se han obtenido los siguientes datos: t = 0 s, [A] = 0,715 M; 22 s, 0,605 M; 74 s, 0,345 M; 132 s, 0,055 M. **(a)** ¿Cuál es el orden de la reacción? **(b)** ¿Cuál es la vida media de la reacción?

50. Se han obtenido los siguientes datos para la dimerización del 1,3-butadieno, $2\,C_4H_6(g) \longrightarrow C_8H_{12}(g)$, a 600 K: t = 0 min, $[C_4H_6]$ = 0,0169 M; 12,18 min, 0,0144 M; 24,55 min, 0,0124 M; 42,50 min, 0,0103 M; 68,05 min, 0,00845 M.
(a) ¿Cuál es el orden de la reacción?
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) ¿Para qué tiempo será $[C_4H_6]$ = 0,00423 M?
(d) ¿Para qué tiempo será $[C_4H_6]$ = 0,0050 M?

51. Los siguientes datos se han obtenido para la reacción A ⟶ productos.

Primer experimento	
[A] = 1,512 M	t = 0 min
[A] = 1,490 M	t = 1,0 min
[A] = 1,469 M	t = 2,0 min

Segundo experimento	
[A] = 3,024 M	t = 0 min
[A] = 2,935 M	t = 1,0 min
[A] = 2,852 M	t = 2,0 min

(a) Determine la velocidad inicial de la reacción, es decir, $-\Delta[A]/\Delta t$, para los dos experimentos.
(b) Determine el orden de la reacción.

52. Para la reacción A ⟶ 2 B + C se han obtenido los siguientes datos de [A] en función del tiempo: t = 0 min, [A] = 0,80 M; 8 min, 0,60 M; 24 min, 0,35 M; 40 min, 0,20 M.
(a) Establezca mediante procedimientos adecuados el orden de la reacción.
(b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad, k?
(c) Calcule la velocidad de formación de B para t = 30 min.

53. Los datos que se dan a continuación se obtuvieron en tres experimentos distintos para la reacción A ⟶ productos: $[A]_0$ = 1,00 M, $t_{1/2}$ = 50 min; $[A]_0$ = 2,00 M, $t_{1/2}$ = 25 min; $[A]_0$ = 0,50 M, $t_{1/2}$ = 100 min. Escriba la ecuación de velocidad de esta reacción e indique el valor de k.

54. El amoníaco se descompone sobre la superficie de un alambre de wolframio caliente. A continuación se dan las vidas medias que se obtuvieron a 1100 °C para distintas concentraciones iniciales del NH_3: $[NH_3]_0$ = 0,0031 M, $t_{1/2}$ = 7,6 min; 0,0015 M, 3,7 min; 0,00068 M, 1,7 min. Para esta reacción de descomposición, ¿cuál es: **(a)** el orden de la reacción; **(b)** la constante de velocidad k?

55. Las vidas medias de las reacciones de orden cero y de segundo orden dependen de la concentración inicial y de la constante de velocidad. Al aumentar la concentración inicial la vida media en un tipo de reacciones aumenta, mientras que en el otro disminuye. Indique de cuál se trata en ambos casos y por qué no coinciden ambas situaciones.

56. Considere tres reacciones hipotéticas, A ⟶ productos, que tienen el mismo valor numérico de la constante de velocidad. Una de las reacciones es de orden cero, otra de primer orden y otra de segundo orden. ¿Cuál debe ser la concentración inicial $[A]_0$ si la vida media coincide para **(a)** la de orden cero y la de primer orden; **(b)** la de orden cero y la de segundo orden; **(c)** la de primero y la de segundo orden?

Teoría de colisiones. Energía de activación

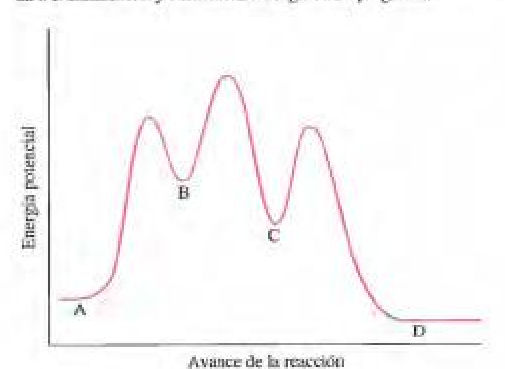
57. Explique por qué
(a) una velocidad de reacción no puede calcularse sólo a partir de la frecuencia de colisión.
(b) la velocidad de una reacción química puede aumentar en gran medida con la temperatura mientras que la frecuencia de colisión aumenta mucho más moderadamente.
(c) la adición de un catalizador a una mezcla de reacción puede tener un efecto muy pronunciado en la velocidad de reacción, incluso cuando la temperatura se mantiene constante.

58. En una mezcla de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ puede producirse una reacción muy exotérmica y explosiva incluso mediante una pequeña chispa. Sin ella la mezcla permanece sin reaccionar indefinidamente.
(a) Explique esta diferencia de comportamiento.
(b) ¿Por qué la naturaleza de la reacción química no depende del tamaño de la chispa?

59. Para la reacción reversible A + B ⇌ C + D la variación de entalpía de la reacción directa es +21 kJ/mol. La energía de activación de la reacción directa es +84 kJ/mol.
(a) ¿Cuál es la energía de activación de la reacción inversa?
(b) Haga un esquema del perfil de la reacción similar al de la Figura 15.10.

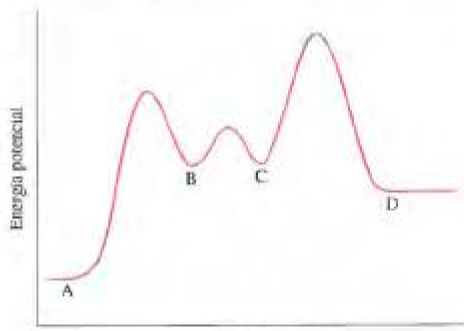
60. Indique mediante un esquema adecuado por qué existe una relación entre la variación de entalpía y la energía de activación para una reacción endotérmica y no existe dicha relación para una reacción exotérmica.

61. Examine el perfil de reacción para la reacción de A a D que se da a continuación y conteste a las siguientes preguntas.



(a) ¿Cuántos intermedios hay en la reacción?
(b) ¿Cuántos estados de transición hay?
(c) ¿Cuál es la etapa más rápida de la reacción?
(d) ¿Cuál es el reactivo en la etapa limitante de la velocidad?
(e) ¿Cómo es la primera etapa de la reacción, endotérmica o exotérmica?
(f) ¿Cómo es la reacción global, endotérmica o exotérmica?

62. Examine el perfil de reacción para la reacción de A a D que se da a continuación y conteste a las siguientes preguntas.



(a) ¿Cuántos intermedios hay en la reacción?
(b) ¿Cuántos estados de transición hay?
(c) ¿Cuál es la etapa más rápida de la reacción?
(d) ¿Cuál es el reactivo en la etapa limitante de la velocidad?
(e) ¿Cómo es la primera etapa de la reacción, endotérmica o exotérmica?
(f) ¿Cómo es la reacción global, endotérmica o exotérmica?

Dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura

63. En un tratado sobre química de la atmósfera aparecen las siguientes constantes de velocidad para la descomposición del NPA descrita en el Ejemplo de recapitulación de este capítulo: 0 °C, $k = 5{,}6 \times 10^{-6}\ s^{-1}$; 10 °C, $k = 3{,}2 \times 10^{-5}\ s^{-1}$; 20 °C, $k = 1{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$; 30 °C, $k = 7{,}6 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.
(a) Haga un gráfico de ln k frente a $1/T$.
(b) ¿Cuál es la energía de activación, E_a, de la reacción?
(c) Calcule la vida media de la reacción de descomposición a 40 °C.

64. La reacción $C_2H_5I + OH^- \longrightarrow C_2H_5OH + I^-$ se estudió con etanol (C_2H_5OH) como disolvente, obteniéndose las siguientes constantes de velocidad: 15,83 °C, $k = 5{,}03 \times 10^{-5}$; 32,02 °C, $3{,}68 \times 10^{-4}$; 59,75 °C, $6{,}71 \times 10^{-3}$; 90,61 °C, $0{,}119\ M^{-1}\ s^{-1}$.
(a) Determine E_a para esta reacción mediante un método gráfico.
(b) Determine E_a utilizando la Ecuación (15.22).
(c) Calcule el valor de la constante de velocidad k a 100,0 °C.

65. La reacción de primer orden A $\longrightarrow$ productos tiene una vida media, $t_{1/2}$, de 46,2 min a 25 °C y 2,6 min a 102 °C.
(a) Calcule la energía de activación de esta reacción.
(b) ¿A qué temperatura será la vida media 10,0 min?

66. Para la reacción de primer orden

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$$

$t_{1/2} = 22{,}5$ h a 20 °C y 1,5 h a 40 °C.
(a) Calcule la energía de activación de esta reacción.
(b) Determine el valor de k a 30 °C conocido el valor de la constante de Arrhenius, $A = 2{,}05 \times 10^{13}\ s^{-1}$.

67. Una regla frecuentemente enunciada es que las velocidades de reacción se duplican cuando la temperatura aumenta aproximadamente 10 °C. (Esta regla falla muy a menudo.)
(a) ¿Cuál debe ser aproximadamente la energía de activación para que esta regla sea cierta en reacciones a temperatura ambiente?
(b) ¿Es de esperar que esta regla se cumpla a temperatura ambiente para el perfil de reacción de la Figura 15.10? Razone su respuesta.

68. En relación a la regla enunciada en el Ejercicio 67, estime cuánto más rápida será la cocción en una olla a presión con una presión del vapor de agua de 2,00 atm comparada con una olla con agua en condiciones normales de ebullición.
(*Sugerencia: véase* la Tabla 13.2.)

Catálisis

69. Las siguientes afirmaciones sobre catalizadores no se han formulado con el debido cuidado. ¿Qué pequeñas modificaciones introduciría en ellas?

(a) Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción química sin participar en ella.

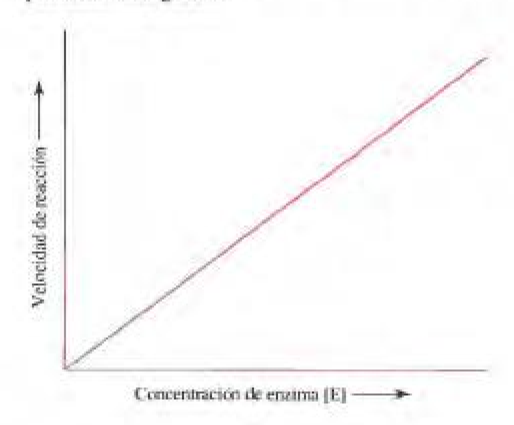
(b) La función de un catalizador es rebajar la energía de activación de una reacción química.

70. Para una reacción enzimática se obtuvieron los siguientes datos de concentraciones de sustrato, [S], frente al tiempo: t = 0 min, [S] = 1,00 M; 20 min, 0,90 M; 60 min, 0,70 M; 100 min, 0,50 M; 160 min, 0,20 M. ¿Cuál es el orden de esta reacción con respecto a S en el intervalo de concentraciones estudiado?

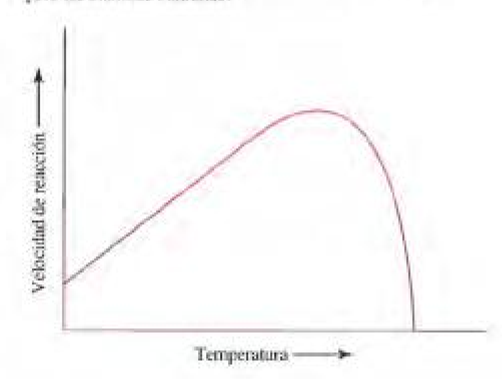
71. ¿Cuáles son las analogías y diferencias entre la actividad catalítica del metal platino y la de una enzima?

72. Algunas reacciones en fase gaseosa sobre un catalizador heterogéneo son de primer orden a presiones bajas y de orden cero a presiones altas. ¿Puede indicar un motivo para este comportamiento?

73. La siguiente representación muestra la dependencia de la velocidad de una reacción enzimática con la concentración de la enzima. ¿Cuáles son las condiciones de reacción necesarias para obtener este gráfico?



74. La siguiente representación muestra la dependencia de la velocidad de una reacción enzimática con la temperatura. Justifique la forma general de esta representación. ¿A qué temperatura cabe esperar que aparezca el máximo de la curva para las enzimas humanas?



Mecanismos de reacción

75. Hemos utilizado los términos *orden de una reacción* y *molecularidad de un proceso elemental*, es decir, unimolecular, bimolecular. ¿Qué relación hay, si es que existe alguna, entre ambos términos?

76. Según la teoría de colisiones, las reacciones químicas se producen mediante colisiones moleculares. Un proceso elemental unimolecular en un mecanismo de reacción consiste en la disociación de una *sola* molécula. Explique cómo pueden ser compatibles estas dos ideas.

77. Para la reacción $2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$, que es de segundo orden en [NO] y de primer orden en $[H_2]$, se ha propuesto un mecanismo de *tres etapas*. La primera, una etapa rápida, es el proceso elemental dado por la Ecuación (15.25). La tercera etapa, también rápida, es $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$. Proponga un mecanismo completo de tres etapas y demuestre que está de acuerdo con el orden de reacción determinado experimentalmente.

78. Para la reacción entre $H_2(g)$ y $I_2(g)$ para dar HI(g) se ha propuesto un mecanismo consistente en una etapa rápida reversible en la que están implicados $I_2(g)$ y I(g), seguida de una etapa lenta. Proponga un mecanismo de dos etapas para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g)$, reacción de primer orden en H_2 y de primer orden en I_2.

79. La ecuación de velocidad observada para la reacción $2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl$ es velocidad de reacción = $k[NO]^2[Cl_2]$. Proponga un mecanismo de dos etapas para esta reacción consistente en una primera etapa rápida y reversible seguida de una segunda etapa lenta.

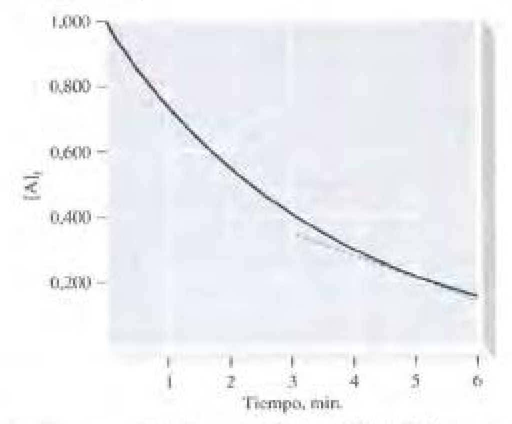
80. La ecuación de velocidad simplificada para la reacción $2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$ es

$$\text{velocidad} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Proponga un mecanismo de dos etapas para esta reacción consistente en una primera etapa rápida y reversible seguida de una segunda etapa lenta.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

81. En el gráfico que se muestra a continuación se representa $[A]_t$ en función del tiempo para la reacción A ⟶ productos. Utilice datos de este gráfico para determinar: **(a)** el orden de la reacción; **(b)** la constante de velocidad, k; **(c)** la velocidad de la reacción para $t = 3{,}5$ min, utilizando resultados de los apartados (a) y (b); **(d)** la velocidad de la reacción para $t = 5{,}0$ min, a partir de la pendiente de la tangente; **(e)** la velocidad inicial de la reacción.



82. Exactamente 300 s después de haberse iniciado la descomposición del H_2O_2(aq) (reacción 15.3), se extrae una muestra de 5,00 mL y se valora inmediatamente con 31,7 mL de $KMnO_4$ 0,1000 M. ¿Cuál es el valor de $[H_2O_2]$, 300 s después de haberse iniciado la reacción?

83. Utilice el método del Ejercicio 82 para determinar el volumen de $KMnO_4$ 0,1000 M que hace falta para valorar muestras de 5,00 mL de H_2O_2(aq) para cada uno de los datos de la Tabla 15.1. Represente estos volúmenes de $KMnO_4$(aq) en función del tiempo y demuestre que la velocidad de reacción a 1400 s obtenida a partir de este gráfico coincide con la que se obtiene a partir de la Figura 15.2.

84. La velocidad inicial de la reacción (15.3) resulta ser $1{,}7 \times 10^{-3}$ M s^{-1}. Suponga que esta velocidad se mantiene durante 2 minutos. Si se comienza a $t = 0$ con 175 mL de H_2O_2(aq) 1,55 M, ¿cuántos mililitros de O_2(g), medidos a 24 °C y 755 mmHg, se desprenden de la disolución durante el primer minuto de la reacción?

85. Hemos visto que las unidades de k dependen del orden total de una reacción. Deduzca una expresión general para las unidades de k de una reacción de cualquier orden total, basada en el orden de la reacción (o) y las unidades de concentración (M) y tiempo (s).

86. A temperatura ambiente (20 °C) la leche se pone ácida en 64 horas aproximadamente. En un frigorífico a 3 °C se puede guardar la leche sin agriarse un tiempo tres veces superior. **(a)** Estime la energía de activación para la reacción causante del agriado de la leche. **(b)** ¿Cuánto tiempo tardaría la leche en agriarse a 40 °C?

87. El ion hidróxido interviene en el mecanismo de la siguiente reacción, pero no se consume en la reacción neta.

$$OCl^- + I^- \xrightarrow{OH^-} OI^- + Cl^-$$

(a) A partir de los datos que se dan a continuación determine el orden de la reacción con respecto a OCl^-, I^- y OH^-.
(b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?
(c) Escriba la ecuación de velocidad y determine el valor de la constante de velocidad, k.

$[OCl^-]$, M	$[I^-]$, M	$[OH^-]$, M	Velocidad de formación de OI^-, M s^{-1}
0,0040	0,0020	1,00	$4{,}8 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0040	1,00	$5{,}0 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	1,00	$2{,}4 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	0,50	$4{,}6 \times 10^{-4}$
0,0020	0,0020	0,25	$9{,}4 \times 10^{-4}$

88. La vida media de la descomposición de primer orden de la nitroamida, NH_2NO_2(aq) ⟶ N_2O(g) + H_2O(l), es 123 min a 15 °C. Si se dejan descomponer 165 mL de una disolución de NH_2NO_2 0,105 M, ¿cuánto tiempo debe transcurrir la reacción para obtener 50,0 mL de N_2O(g) recogido sobre agua a 15 °C y a una presión barométrica de 756 mmHg? (La presión de vapor del agua a 15 °C es 12,8 mmHg.)

89. La descomposición del óxido de etileno a 690 K se sigue midiendo la presión *total* del gas en función del tiempo. Los datos obtenidos son t = 10 min, P_{tot} = 139,14 mmHg; 20 min, 151,67 mmHg; 40 min, 172,65 mmHg; 60 min, 189,15 mmHg; 100 min, 212,34 mmHg; 200 min, 238,66 mmHg; ∞, 249,88 mmHg. ¿Cuál es el orden de la reacción $(CH_2)_2O$(g) ⟶ CH_4(g) + CO(g)?

90. *Véase* el Ejemplo 15.7. Para la descomposición del peróxido de di-*t*-butilo (PDTB) determine el tiempo en el que la presión *total* es 2100 mmHg.

91. A continuación se dan datos para la reacción 2 A + B ⟶ productos. Establezca el orden de esta reacción con respecto a A y a B.

Expto 1, [B] = 1,00 M		Expto 2, [B] = 0,50 M	
Tiempo, min	[A], M	Tiempo, min	[A], M
0	$1{,}000 \times 10^{-3}$	0	$1{,}000 \times 10^{-3}$
1	$0{,}951 \times 10^{-3}$	1	$0{,}975 \times 10^{-3}$
5	$0{,}779 \times 10^{-3}$	5	$0{,}883 \times 10^{-3}$
10	$0{,}607 \times 10^{-3}$	10	$0{,}779 \times 10^{-3}$
20	$0{,}368 \times 10^{-3}$	20	$0{,}607 \times 10^{-3}$

92. Demuestre que el mecanismo que se da a continuación es consistente con la ecuación de velocidad establecida para la reacción ioduro-hipoclorito en el Ejercicio 87.

(Rápida) $OCl^- + HO_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$

(Lenta) $I^- + HOCL \xrightarrow{k_3} HOI + Cl^-$

(Rápida) $HOI + OH^- \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} H_2O + OI^-$

93. En la hidrogenación de un compuesto que tiene un enlace triple carbono-carbono hay dos productos posibles, como en la reacción

$$CH_3—C \equiv C—CH_3 + H_2 \longrightarrow$$

$(CH_3)(H)C=C(CH_3)(H)$ (I) (ambos CH_3 del mismo lado) o $(CH_3)(H)C=C(H)(CH_3)$ (II) (CH_3 en lados opuestos)

La cantidad de ambos productos puede controlarse utilizando el catalizador adecuado. El catalizador Lindlar es un catalizador *heterogéneo* que permite obtener sólo uno de estos productos. ¿Qué producto, el I o el II, cree que se obtendrá y por qué? Haga un esquema ilustrando cómo puede ocurrir la reacción.

94. Deduzca un posible mecanismo para la reacción en disolución acuosa $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2\,Hg^{2+} + Tl^+$, cuya ecuación de velocidad experimental es: velocidad $= k[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]/[Hg^{2+}]$

95. Para la reacción entre el cloro y el cloroformo se ha propuesto el siguiente mecanismo de tres etapas.

(1) $Cl_2(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Cl(g)$

(2) $Cl(g) + CHCl_3(g) \xrightarrow{k_2} HCl(g) + CCl_3(g)$

(3) $CCl_3(g) + Cl(g) \xrightarrow{k_3} CCl_4(g)$

Los valores numéricos de las constantes de velocidad de estas tres etapas son $k_1 = 4{,}8 \times 10^3$; $k_{-1} = 3{,}6 \times 10^3$; $k_2 = 1{,}3 \times 10^{-2}$; $k_3 = 2{,}7 \times 10^2$. Deduzca la ecuación de velocidad y el valor de k para la reacción global.

96. Deduzca la ecuación integrada de velocidad y la expresión de la vida media para la reacción A $\longrightarrow$ productos cuando la reacción es de tercer orden.

97. La reacción A + B $\longrightarrow$ productos es de primer orden en A, primer orden en B y segundo orden total. Considere que las concentraciones iniciales de los reactivos son $[A]_0$ y $[B]_0$ y que x representa la disminución de estas concentraciones para un tiempo t, es decir, $[A]_t = [A]_0 - x$ y $[B]_t = [B]_0 - x$. Demuestre que la ecuación integrada de velocidad puede expresarse como

$$\ln \frac{[A]_0 \times [B]_t}{[B]_0 \times [A]_t} = ([B]_0 - [A]_0) \times kt$$

98. Se ha estudiado la velocidad de la reacción

$$2\,CO(g) \longrightarrow CO_2(g) + C(s)$$

inyectando CO(g) en la vasija de reacción y midiendo la presión total a volumen constante.

P_{total} (Torr)	Tiempo (s)
250	0
238	398
224	1002
210	1801

¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

99. La cinética de la descomposición de la fosfina,

$$4\,PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6\,H_2(g)$$

se estudió a 950 K inyectando $PH_3(g)$ en la vasija de reacción y midiendo la presión total a volumen constante.

P_{total} (Torr)	Tiempo (s)
100	0
150	40
167	80
172	120

¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

100. La velocidad de una reacción catalizada por una enzima puede disminuir debido a la presencia de un inhibidor (I) que reacciona con la enzima según un proceso de equilibrio rápido.

$$E + I \rightleftharpoons EI$$

Añada esta etapa al mecanismo de la catálisis enzimática descrito en la Sección 15.11 y determine el efecto de la adición de una concentración $[I_0]$ en la velocidad de una reacción catalizada por una enzima.

101. Obtenga una expresión para $1/V$ tomando los inversos de ambos miembros de la Ecuación (15.31). En base a la ecuación resultante, proponga un método para determinar la constante de Michaelis-Menten K_M y el valor de k_2.

102. Para dar cuenta del cambio de orden aparente de las reacciones unimoleculares, como la conversión de ciclopropano (A) en propeno (P), se ha propuesto el siguiente mecanismo, donde A* es una forma energetizada de la molécula de ciclopropano que puede reaccionar o dar otra vez ciclopropano.

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P$$

Demuestre que, a bajas presiones de ciclopropano, la ecuación de velocidad es de segundo orden en A y, a altas presiones, de primer orden en A.

103. Se desea examinar el siguiente mecanismo para la oxidación del HBr.

$$HBr + O_2 \xrightarrow{k_1} HOOBr$$

$$HOOBr + HBr \xrightarrow{k_2} 2HOBr$$

$$HOBr + HBr \xrightarrow{k_3} H_2O + Br_2$$

Se encuentra que la velocidad es de primer orden con respecto a HBr y con respecto a O_2. No se puede detectar HOBr entre los productos.
(a) si el mecanismo propuesto es correcto, ¿cuál debe ser la etapa limitante de velocidad?
(b) ¿Puede comprobarse el mecanismo a partir de estas observaciones?
(c) ¿Puede desecharse el mecanismo a partir de estas observaciones?

Problemas de seminario

104. El cloruro de bencenodiazonio se descompone en agua según una reacción de primer orden, dando $N_2(g)$ como producto.

$$C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5Cl + N_2(g)$$

La reacción puede seguirse midiendo el volumen de $N_2(g)$ en función del tiempo. Los datos de la tabla se obtuvieron para la descomposición de una disolución 0,071 M a 50 °C, y el tiempo $t = \infty$ corresponde a la reacción completa.

Tiempo, min	$N_2(g)$, mL	Tiempo, min	$N_2(g)$, mL
0	0	18	41,3
3	10,8	21	44,3
6	19,3	24	46,5
9	26,3	27	48,4
12	32,4	30	50,4
15	37,3	∞	58,3

(a) Presente la información suministrada en forma de tabla con una columna para el tiempo y otra para $[C_6H_5N_2Cl]$.
(b) Construya una tabla similar a la Tabla 15.2, en la que el intervalo de tiempo sea $\Delta t = 3$ min.
(c) Construya gráficos similares a los de la Figura 15.2 mostrando la formación de $N_2(g)$ y la desaparición de $C_6H_5N_2Cl$ en función del tiempo.
(d) A partir del gráfico del apartado (c) determine la velocidad de reacción a $t = 21$ min y compare este resultado con el valor bibliográfico de $1{,}1 \times 10^{-3}$ M min^{-1}.
(e) Determine la velocidad inicial de la reacción.
(f) Escriba la ecuación de velocidad para la descomposición de primer orden del $C_6H_5N_2Cl$ y estime el valor de k basándose en la velocidad determinada en los apartados (d) y (e).
(g) Estime $t_{1/2}$ para la reacción a partir de la representación de los datos iniciales y después determínelo mediante cálculo.
(h) ¿Qué tiempo es necesario para descomponer las tres cuartas partes de la muestra?
(i) Represente $\ln[C_6H_5N_2Cl]$ frente al tiempo y demuestre que la reacción es, sin lugar a dudas, de primer orden.
(j) Determine k a partir de la pendiente del gráfico del apartado (i).

105. Nuestro objetivo es estudiar la cinética de la reacción entre los iones ioduro y peroxodisulfato.
(a) $S_2O_8^{2-}(aq) + 3\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq)$
El ion I_3^- que se forma en la reacción (a) es realmente un complejo del yodo, I_2 y el ion ioduro, I^-. El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, también presente en la mezcla de reacción, reacciona con el I_3^- tan pronto como se forma.
(b) $2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 3\,I^-(aq)$
Cuando todo el ion tiosulfato presente inicialmente se ha consumido según la reacción (b), tiene lugar una tercera reacción entre I_3^- (aq) y el almidón, que también está presente en la mezcla de reacción.
(c) $I_3^-(aq)$ + almidón $\longrightarrow$ complejo azul
La velocidad de la reacción (a) es inversamente proporcional al tiempo necesario para que aparezca el color azul del complejo yodo-almidón. Es decir, cuanto más rápido transcurre la reacción (a), más rápido se consume el ion tiosulfato en la reacción (b) y más pronto aparece el color azul en la reacción (c). Una de las fotografías muestra la disolución incolora inicial y un cronómetro electrónico ajustado a $t = 0$; la otra fotografía muestra la aparición inicial del complejo azul, transcurridos 49,89 s. Las Tablas I y II proporcionan datos obtenidos en este estudio por estudiantes.



Tabla I
Condiciones de reacción a 24 °C: se mezclan 25,0 mL del $(NH_4)_2S_2O_8(aq)$ indicado en la tabla, 25,0 ml del KI(aq) indicado en la tabla, 10,00 mL de $Na_2S_2O_3(aq)$, 0,010 M y 5,0 mL de la disolución de almidón. El tiempo corresponde a la aparición inicial del complejo yodo-almidón.

Experimento	Concentraciones iniciales, M		
	$(NH_4)_2S_2O_8$	KI	Tiempo, s
1	0,20	0,20	21
2	0,10	0,20	42
3	0,050	0,20	81
4	0,20	0,10	42
5	0,20	0,050	79

Tabla II

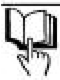
Condiciones de reacción: las que se dan en la Tabla I para el experimento 4, pero a las temperaturas indicadas.

Experimento	Temperatura, °C	Tiempo, s
6	3	189
7	13	88
8	24	42
9	33	21

(a) Utilice los datos de la Tabla I para establecer el orden de reacción (a) con respecto a $S_2O_8^{2-}$ y a I^-. ¿Cuál es el orden total?
(*Sugerencia:* ¿cuál es la relación entre los tiempos necesarios para que aparezca el complejo azul y las verdaderas velocidades de reacción.)
(b) Calcule la velocidad inicial de reacción en el experimento 1, expresado en $M\ s^{-1}$.
[*Sugerencia:* debe tenerse en cuenta la dilución producida cuando se mezclan varias disoluciones, así como la estequiometría de la reacción indicada por las Ecuaciones (a), (b) y (c).]
(c) Calcule el valor de la constante de velocidad, k, basándose en los experimentos 1 y 2.
(d) Calcule la constante de velocidad, k, para las cuatro temperaturas de la Tabla II.
(e) Determine la energía de activación, E_a, de la reacción ion peroxodisulfato-ion ioduro.
(f) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción (a). La primera etapa es lenta y las otras son rápidas.

$$I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow IS_2O_8^{3-}$$
$$IS_2O_8^{3-} \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} + I^+$$
$$I^+ + I^- \longrightarrow I_2$$
$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

Demuestre que este mecanismo es consistente tanto con la estequiometría como con la ecuación de velocidad (a). Explique por qué es razonable esperar que la primera etapa de este mecanismo sea más lenta que las demás.



Ejercicios multimedia

106. En la simulación sobre **Velocidades de reacción** (*e-Capítulo 15.2*) se describen varios enfoques para describir la velocidad de una reacción. **(a)** ¿Para qué tiempo se alcanza la máxima velocidad de reacción? **(b)** ¿Qué es mejor para calcular una velocidad de reacción instantánea, intervalos de tiempo cortos o largos?

107. En la animación sobre **Procesos de primer orden** (*e-Capítulo 15.5*), se ilustra la vida media de una reacción. **(a)** ¿Cuáles son las diferencias de esta relación entre tiempo y concentraciones para los procesos de orden cero y de segundo orden? **(b)** ¿Cuál es la razón entre la vida media y el tiempo requerido para que la concentración disminuya hasta un 75 por ciento de su valor inicial para un proceso de primer orden?

108. En la actividad **Representación de datos de velocidades** del *e-Capítulo 15.6*, **(a)** determine el orden de cada reacción representando los datos en las formas utilizadas para los diferentes órdenes de reacción. **(b)** ¿Se modifican estas representaciones si se cambia la concentración inicial del reactivo? Razone su respuesta.

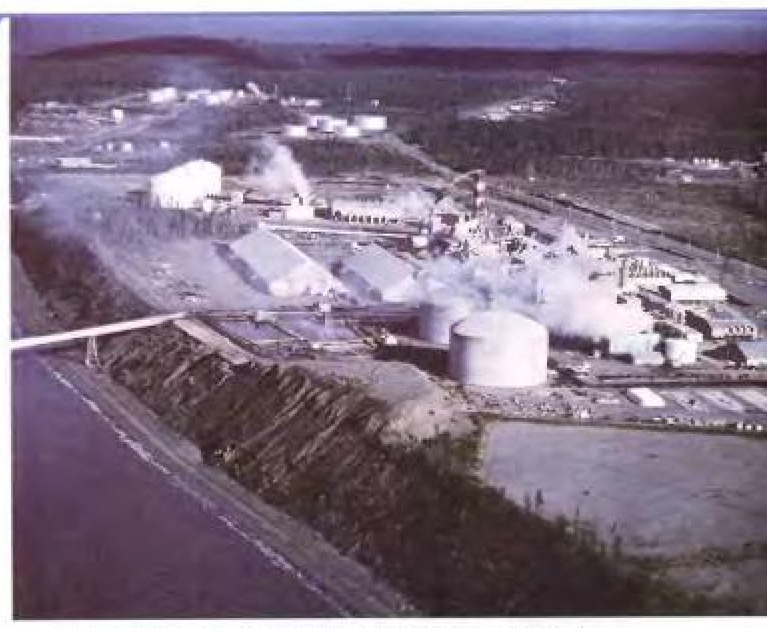
109. En la simulación **Velocidades de reacciones** (*e-Capítulo 15.8*) se examina la influencia de las condiciones de reacción y las energías. **(a)** ¿Qué conjunto de condiciones ajustables conduce a una velocidad de reacción máxima? ¿Qué conjunto de condiciones conduce a una velocidad de reacción mínima? **(b)** ¿Cuál es la relación general entre ΔH_r y la velocidad de reacción? ¿En qué condiciones serán apreciables las velocidades de las reacciones endotérmicas?

110. En la animación **Reacciones bimoleculares** (*e-Capítulo 15.10*) se ilustra la reacción entre OH^- y CH_3Cl. **(a)** Identifique el estado de transición o complejo activado de esta reacción. **(b)** Describa la hibridación del átomo de carbono central como reactivo, como complejo activado y como producto. ¿Qué relación existe entre la hibridación y la estabilidad del estado de transición?

111. En la animación **Reacciones superficiales. Hidrogenación** (*e-Capítulo 15.11*) se ilustra la reacción entre el hidrógeno y el etileno sobre la superficie de una aleación. **(a)** Escriba una ecuación química ajustada para esta reacción. ¿En qué sitio de esta ecuación aparece la superficie metálica? **(b)** ¿Cuál es el principal papel de la superficie metálica en la reacción? ¿Por qué sería más lento el proceso en ausencia del catalizador metálico?

16 Principios del equilibrio químico

Contenido



El amoníaco es un producto químico muy importante. La reacción química reversible entre el nitrógeno y el hidrógeno para dar amoníaco no favorece la producción eficiente del amoníaco. Se puede mejorar la producción de amoníaco utilizando temperaturas y presiones altas en las plantas de producción como la aquí mostrada. En este capítulo se estudia el equilibrio en este tipo de reacciones.

Hasta este momento se ha centrado la atención en las reacciones que transcurren por completo y en los conceptos de estequiometria que nos permiten calcular los resultados de estas reacciones. En ocasiones nos hemos referido a las situaciones que implican una reacción directa y otra inversa, las reacciones reversibles. En este capítulo se examinarán estas reacciones de manera sistemática y detallada.

Se resaltarán las condiciones del equilibrio alcanzado cuando las reacciones directa e inversa transcurren a la misma velocidad. La principal herramienta para el estudio del equilibrio será la constante de equilibrio. Se introducirán en primer lugar algunas relaciones clave de las constantes de equilibrio, después se harán predicciones cualitativas sobre las condiciones de equilibrio y finalmente se harán varios cálculos de equilibrios. Como se verá a lo largo de

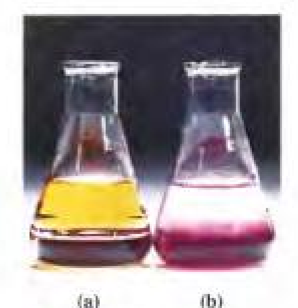


este texto, las condiciones de equilibrio juegan un papel importante en muchos fenómenos naturales e influyen en los métodos de obtención de muchos productos químicos importantes en la industria.

16.1 Equilibrio dinámico

Empezaremos describiendo tres fenómenos físicos sencillos. Esto nos ayudará a hacernos una idea de lo que sucede en un sistema en **equilibrio**: dos procesos opuestos que tienen lugar a velocidades iguales.

1. Cuando un líquido se evapora en un recipiente cerrado, después de un cierto tiempo, las moléculas de vapor condensan a líquido a la misma velocidad a la que se evaporan las moléculas de líquido. Aunque las moléculas continúan pasando de líquido a vapor y viceversa (un proceso *dinámico*), la presión ejercida por el vapor permanece constante con el tiempo. *La presión de vapor de un líquido es una propiedad asociada a una situación de equilibrio.*
2. Cuando un soluto se disuelve en un disolvente, después de un cierto tiempo la velocidad de disolución se iguala exactamente con la velocidad a la que cristaliza el soluto disuelto, es decir, la disolución se satura. Aunque las partículas de soluto continúan pasando de la disolución saturada al soluto sin disolver y viceversa, la concentración del soluto disuelto permanece constante. *La solubilidad de un soluto es una propiedad asociada a una situación de equilibrio.*
3. Cuando una disolución acuosa de yodo, I_2, se agita con tetracloruro de carbono puro, $CCl_4(l)$, las moléculas de I_2 se mueven introduciéndose en la capa de CCl_4. Según va aumentando la concentración de I_2 en el CCl_4, la velocidad de retorno del I_2 a la capa de agua va haciéndose importante. Cuando las moléculas de I_2 pasan de uno a otro líquido a la misma velocidad en ambos sentidos, situación de equilibrio dinámico, la concentración de I_2 en ambas capas permanece constante. En este momento el valor de la concentración de I_2 en el CCl_4 es aproximadamente 85 veces mayor que en el agua (*véase* la Figura 16.1). La razón de las concentraciones de un soluto en dos disolventes inmiscibles se llama coeficiente de distribución. *El coeficiente de distribución de un soluto entre dos disolventes inmiscibles es una propiedad asociada a una situación de equilibrio.*



▲ **FIGURA 16.1**
Equilibrio dinámico en un proceso físico
(a) disolución acuosa saturada de I_2 (capa superior de color marrón amarillento) en contacto con $CCl_4(l)$ (capa inferior incolora). (b) las moléculas de I_2 se distribuyen entre H_2O y CCl_4. Cuando se alcanza el equilibrio, el valor de $[I_2]$ en el CCl_4 (capa inferior violeta) es aproximadamente 85 veces mayor que en el agua (capa superior incolora).

Las propiedades descritas en las tres situaciones anteriores, presión de vapor, solubilidad y coeficiente de distribución, son todas ellas ejemplos de una magnitud general conocida como *constante de equilibrio*, que se estudia en la siguiente sección.

16.2 Expresión de la constante de equilibrio

El metanol (alcohol metílico) se sintetiza a partir de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno denominada gas de síntesis o gas de agua. Probablemente esta reacción adquirirá una importancia cada vez mayor, según aumente el uso del metanol y sus mezclas con gasolina como combustible en los motores. El metanol tiene un número de octanos alto y su combustión contamina el aire mucho menos que la de la gasolina.

La síntesis del metanol es una reacción *reversible*, esto quiere decir que al mismo tiempo que se forma el $CH_3OH(g)$

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) \tag{16.1}$$

se descompone en la reacción inversa

$$CH_3OH(g) \longrightarrow CO(g) + 2\,H_2(g) \tag{16.2}$$



▲ El metanol se considera seriamente como combustible alternativo de la gasolina.

Inicialmente sólo tiene lugar la reacción directa (16.1), pero tan pronto como se forma algo de CH_3OH también tiene lugar la reacción inversa (16.2). Al pasar el tiempo la reacción directa disminuye su velocidad porque disminuyen las concentraciones de CO



¿Está preguntándose...?

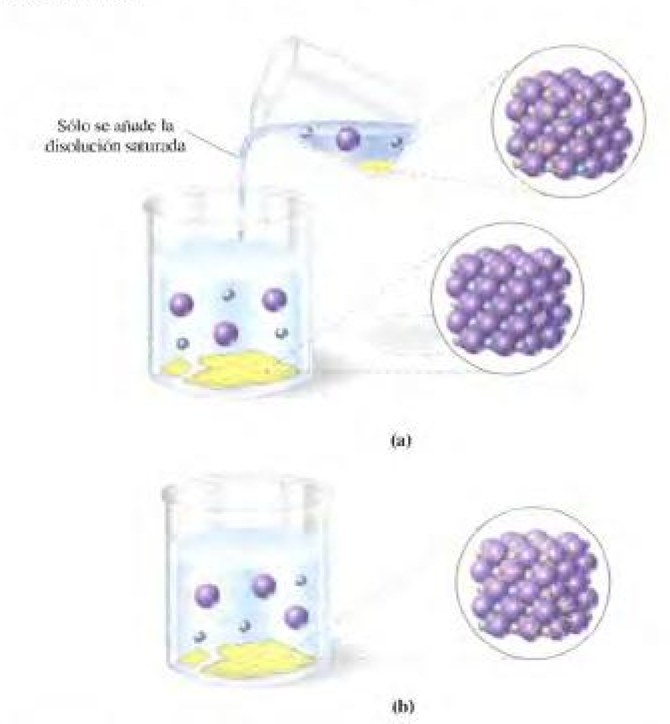
¿Cómo se sabe si un equilibrio es dinámico?, es decir, ¿cómo se sabe si después de alcanzarse el equilibrio continúan las reacciones directa e inversa?

Suponga que tenemos una mezcla en equilibrio de AgI(s) y su disolución acuosa saturada.

$$\text{AgI(s)} \rightleftharpoons \text{AgI(aq sat)}$$

Como se ilustra en la Figura 16.2, a continuación añadimos a esta mezcla un poco de disolución saturada de AgI preparada con AgI conteniendo yodo-131 radiactivo en forma de ion ioduro. Si los procesos directo e inverso se detuviesen al alcanzarse el equilibrio, la radiactividad estaría confinada en la disolución. Sin embargo, lo que se encuentra es que aparece radioactividad en el sólido en contacto con la disolución saturada. Con el transcurso del tiempo estas zonas radiactivas "calientes" se distribuyen a través de la disolución y del sólido no disuelto. La única manera de justificar esto es que la disolución del soluto sólido y su cristalización de la disolución saturada continúen indefinidamente. La situación de equilibrio es *dinámica*.





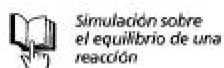
▲ **FIGURA 16.2**
Ilustración del equilibrio dinámico
(a) Se añade una disolución saturada de AgI radiactivo a una disolución saturada de AgI. **(b)** Los iones yoduro radiactivos se distribuyen a través de la disolución y del sólido AgI, poniendo de manifiesto que el equilibrio es dinámico.

TABLA 16.1 Tres aproximaciones al equilibrio en la reacción[a] $CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$

	$CO(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$
Experimento 1			
Cantidades iniciales, mol	1,000	1,000	0,000
Cantidades de equilibrio, mol	0,911	0,822	0,0892
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0911	0,0822	0,00892
Experimento 2			
Cantidades iniciales, mol	0,000	0,000	1,000
Cantidades de equilibrio, mol	0,753	1,506	0,247
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,0753	0,151	0,0247
Experimento 3			
Cantidades iniciales, mol	1,000	1,000	1,000
Cantidades de equilibrio, mol	1,380	1,760	0,620
Concentraciones de equilibrio, mol/L	0,138	0,176	0,0620

Las concentraciones impresas en azul se utilizan en los cálculos de la Tabla 16.2.
[a] Reacción llevada a cabo en un matraz de 10,0 L a 483 K.

y H_2. La reacción inversa aumenta su velocidad al acumularse cada vez más CH_3OH. Llega un momento en que las reacciones directa e inversa transcurren a la misma velocidad y la mezcla de reacción alcanza una situación de equilibrio dinámico que puede representarse mediante una flecha doble $\rightleftharpoons$.



$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \tag{16.3}$$

Una consecuencia de la situación de equilibrio es que las cantidades de reactivos y productos permanecen constantes con el tiempo. Sin embargo, estas cantidades de equilibrio dependen de las cantidades de reactivos y productos presentes inicialmente. Para ilustrar este punto, en la Tabla 16.1 se dan datos para tres experimentos hipotéticos. Los tres experimentos se llevan a cabo en un matraz de 10,0 L a 438 K. En el primer experimento sólo están presentes inicialmente CO y H_2, en el segundo sólo CH_3OH y en el tercero, CO, H_2 y CH_3OH. Los datos de la Tabla 16.1 se representan en la Figura 16.3 y a partir de los gráficos puede verse que

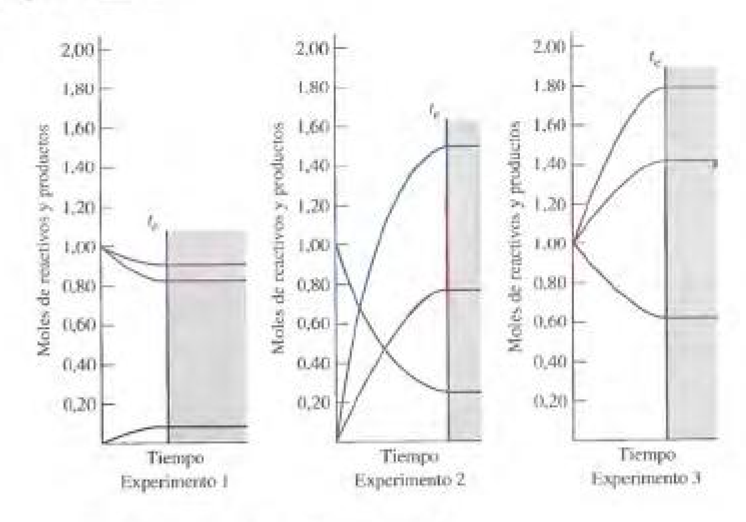
- en ninguno de los casos se consume por completo ninguna de las especies reaccionantes.
- las cantidades de equilibrio de los reactivos y productos en estos tres casos parecen no tener nada en común.

Aunque no es obvio a partir de una inspección superficial de los datos, una determinada razón de las *concentraciones* de equilibrio de los productos y reactivos tiene un valor *constante*, independiente de cómo se haya alcanzado el equilibrio. Esta razón, que tiene un papel central en el estudio del equilibrio químico, puede deducirse teóricamente, pero también puede establecerse por tanteo. En la Tabla 16.2 se indican tres intentos razonables de formular la razón deseada para la reacción (16.3) y se señala qué razón es adecuada.

Para la reacción de síntesis del metanol, la razón de las concentraciones de equilibrio mostrada en la siguiente ecuación tiene un valor constante de 14,5 a 483 K.

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2} = 14{,}5 \tag{16.4}$$

Esta razón se denomina **expresión de la constante de equilibrio** y su valor numérico es la **constante de equilibrio**, representada mediante el símbolo K_c. El subíndice "c" indica que se utilizan concentraciones, expresadas como molaridades.



▲ **FIGURA 16.3 Tres aproximaciones al equilibrio en la reacción**
$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$
Las cantidades iniciales y de equilibrio de estos tres casos se dan en la Tabla 16.1. t_e = tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

TABLA 16.2

Expto	Prueba 1: $\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]}$	Prueba 2: $\frac{[CH_3OH]}{[CO](2 \times [H_2])}$	Prueba 3: $\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}$
1	$\frac{0,00892}{0,0911 \times 0,0822} = 1,19$	$\frac{0,00892}{0,0911 \times (2 \times 0,0822)} = 0,596$	$\frac{0,00892}{0,0911 \times (0,0822)^2} = 14,5$
2	$\frac{0,0247}{0,0753 \times 0,151} = 2,17$	$\frac{0,0247}{0,0753 \times (2 \times 0,151)} = 1,09$	$\frac{0,0247}{0,0753 \times (0,151)^2} = 14,4$
3	$\frac{0,0620}{0,138 \times 0,176} = 2,55$	$\frac{0,0620}{0,138 \times (2 \times 0,176)} = 1,28$	$\frac{0,0620}{0,138 \times (0,176)^2} = 14,5$

Los datos de concentraciones de equilibrio son de la Tabla 16.1. En la prueba 1 la concentración de equilibrio del CH_3OH se sitúa en el numerador y el producto de las concentraciones de equilibrio $[CO][H_2]$, en el denominador. En la prueba 2 se multiplican las concentraciones por sus coeficientes estequiométricos. En la prueba 3 se elevan las concentraciones a una potencia igual a su respectivo coeficiente estequiométrico. En esta prueba se obtiene el mismo valor para los tres experimentos. Este valor es la constante de equilibrio K_c.

La constante de equilibrio es útil porque permite calcular las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos. En la Sección 16.7 se estudiará esta aplicación, pero ahora, como avance, *véase* el Ejemplo 16.1.

RECUERDE ▶ que cualquier concentración que se sustituya en una expresión de constante de equilibrio o que se obtenga a partir de ella debe ser una concentración de *equilibrio*.

EJEMPLO 16.1

Relación entre las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos. Estas concentraciones de equilibrio se miden en la reacción (16.3) a 483 K: [CO] = 1,03 M y $[CH_3OH]$ = 1,56 M. ¿Cuál es la concentración de equilibrio del H_2?

Solución

Sustituya las concentraciones de equilibrio conocidas en la expresión de la constante de equilibrio, Ecuación (16.4), y despeje la concentración desconocida, es decir, $[H_2]$.

$$K_c = \frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2} = \frac{1{,}56}{1{,}03[H_2]^2} = 14{,}5$$

$$[H_2]^2 = \frac{1{,}56}{1{,}03 \times 14{,}5} = 0{,}104 \qquad [H_2] = \sqrt{0{,}104} = 0{,}322\text{ M}$$

Ejemplo práctico A: En otro experimento con la reacción (16.3) se encontraron en el equilibrio concentraciones iguales de CH_3OH y CO. ¿Cuál debe ser la concentración de equilibrio del H_2?

Ejemplo práctico B: A cierta temperatura $K_c = 1{,}8 \times 10^4$ para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Si las concentraciones de equilibrio de N_2 y NH_3 son 0,015 y 2,00 M, respectivamente, ¿cuál es la concentración de equilibrio del H_2?

Expresión general de K_c

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción de síntesis del metanol, Ecuación (16.4), es justamente un ejemplo específico de una expresión más general. Para la reacción hipotética generalizada

$$aA + bB \cdots \rightleftharpoons gG + hH \cdots$$

La expresión de la constante de equilibrio tiene la forma

$$K_c = \frac{[G]^g[H]^h\cdots}{[A]^a[B]^b\cdots} \qquad (16.5)$$

El *numerador* de una expresión de la constante de equilibrio es el producto de las concentraciones de las especies del lado *derecho* de la ecuación ([G], [H], …), y cada concentración está elevada a una potencia dada por el coeficiente estequiométrico (*g, h*,...). El *denominador* es el producto de las concentraciones de las especies del lado *izquierdo* de la ecuación ([A], [B], …), y de nuevo cada término de concentración está elevado a una potencia dada por el coeficiente estequiométrico (*a, b*,...).

El valor numérico de una constante de equilibrio, K_c, depende de cuál sea la reacción y de la temperatura. Examinaremos el significado de estos valores numéricos en la Sección 16.4.

Introducción a la constante de equilibrio termodinámica, K_{eq}

Como se estudia en el Capítulo 20, la descripción fundamental del equilibrio la proporciona la termodinámica, por medio de la *constante de equilibrio termodinámica*, K_{eq}. Los términos utilizados en la constante de equilibrio termodinámica son magnitudes adimensionales denominadas *actividades*. Las actividades se definen de manera que en las expresiones de K_c pueden sustituirse generalmente por los valores numéricos de las molaridades (mol L^{-1}) de los solutos en las disoluciones acuosas. En la sección siguiente, al escribir las expresiones de la constante de equilibrio en función de las presiones de los gases, las actividades de los gases se sustituirán por los valores numéricos de las presiones



¿Está preguntándose...?

¿Existe alguna relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad?

Parece que debe existir, puesto que en el equilibrio deben igualarse las velocidades de las reacciones directa e inversa. Las ecuaciones de velocidad de las reacciones directa e inversa incluyen constantes numéricas (constantes de velocidad) y potencias de concentraciones. Además, si se igualan entre sí las ecuaciones de velocidad cuando se alcanza el equilibrio, debe obtenerse una expresión en la que aparece una relación de potencias de concentraciones y una relación de constantes. Un problema importante es que los exponentes de los términos de concentración en la expresión de la constante de equilibrio deben coincidir con los coeficientes de la ecuación ajustada, pero, en general, los exponentes de la ecuación de velocidad *no* coinciden con estos coeficientes. Para encontrar la relación entre las constantes de velocidad y la constante de equilibrio hay que trabajar con el mecanismo detallado de la reacción, como se hace en el Ejercicio 9.1. Aún así, suele ser más fácil obtener K_c directamente a partir de medidas en condiciones de equilibrio que intentar calcular su valor basándose en constantes de velocidad. Por otra parte, en los Capítulos 20 y 21 se ven medidas y cálculos mucho más directos para obtener valores de constantes de equilibrio.

en atmósferas (atm)*, y a los sólidos y líquidos puros se les asignarán actividades unidad. El principal punto a comprender ahora es por qué no se escribe una unidad acompañando el valor numérico de una constante de equilibrio: estamos anticipándonos a la utilización posterior de la forma termodinámica de la constante de equilibrio basada en actividades, y las actividades son magnitudes adimensionales.

16.3 Relaciones entre las constantes de equilibrio

Antes de estudiar una situación de equilibrio puede ser necesario hacer algunos cálculos previos o tomar decisiones para llegar a la expresión de la constante de equilibrio adecuada. Esta sección presenta algunas ideas útiles para trabajar con constantes de equilibrio.

Relación entre K_c y la ecuación química ajustada

Debemos siempre asegurarnos de que la expresión de K_c está de acuerdo con la correspondiente ecuación química ajustada. Para ello tenga en cuenta que

- Cuando *se invierte* una ecuación, se *invierte* el valor de K_c.
- Cuando *se multiplican* los coeficientes de una ecuación ajustada por un factor común (2, 3,...), la constante de equilibrio se eleva a la *correspondiente potencia* (2, 3,...).
- Cuando *se dividen* los coeficientes de una ecuación ajustada por un factor común (2, 3,...), se extrae la *correspondiente raíz* (cuadrada, cúbica,...) de la constante de equilibrio.

Suponga que al estudiar la síntesis del CH_3OH a partir de CO y H_2 se hubiése escrito la ecuación inversa de la Ecuación (16.3), es decir,

$$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2\,H_2(g) \qquad K_c' = ?$$

* *Nota de las traductoras.* En el Capítulo 20, Sección 20.6, se ve que la actividad de los gases debe sustituirse por el valor numérico de la presión del gas en bares. Como 1 bar es casi igual a 1 atm, se siguen utilizando atmósferas para calcular constantes de equilibrio. A partir de estas constantes, como se hace en este capítulo, pueden calcularse con exactitud las presiones parciales y concentraciones de las sustancias que intervienen en un equilibrio y puede establecerse el efecto sobre él mismo de los cambios de presión, temperatura, etc. Sin embargo, debe tenerse presente que sólo las constantes de equilibrio calculadas utilizando bares están relacionadas de modo exacto con las magnitudes termodinámicas estándar de la reacción, tales como energía Gibbs, entropía y entalpía.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué se hace adimensional la constante de equilibrio al utilizar actividades?

Como se ha indicado, cuando se utilizan actividades las constantes de equilibrio se hacen adimensionales. Por ejemplo, a_X, la actividad del componente X de una disolución es el cociente adimensional $[X]/c^0$, donde c^0 es la concentración en un estado de referencia determinado. Si se toma como estado de referencia para las disoluciones 1 mol L^{-1}, el efecto neto es que las unidades se cancelan cuando las concentraciones se miden en mol L^{-1}. Como ejemplo, consideremos la reacción

$$aA + bB\cdots \rightleftharpoons gG + hH\cdots$$

La constante de equilibrio en función de las actividades tiene la forma

$$K = \frac{(a_G)^g(a_H)^h\cdots}{(a_A)^a(a_B)^b\cdots}$$

donde, por ejemplo,

$$a_G = \frac{[G]}{c^0}$$

de modo que la expresión de K resulta

$$K = \frac{\left(\frac{[G]}{c^0}\right)^g\left(\frac{[H]}{c^0}\right)^h\cdots}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a\left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b\cdots}$$

Si todas las concentraciones se expresan en mol L^{-1} y utilizando el valor $c^0 = 1$ mol/L^{-1} para el estado de referencia se obtiene

$$K = \frac{\left(\frac{[G]\text{mol L}^{-1}}{1\text{ mol L}^{-1}}\right)^g\left(\frac{[H]\text{mol L}^{-1}}{1\text{ mol L}^{-1}}\right)^h\cdots}{\left(\frac{[A]\text{mol L}^{-1}}{1\text{ mol L}^{-1}}\right)^a\left(\frac{[B]\text{mol L}^{-1}}{1\text{ mol L}^{-1}}\right)^b\cdots}$$

Simplificando las unidades de mol L^{-1} resulta

$$K = \frac{[G]^g[H]^h\cdots}{[A]^a[B]^b\cdots} = K_c$$

Se ha recuperado, por tanto, la expresión general de la constante de equilibrio, pero el valor de K_c resulta ahora adimensional.

Ahora, de acuerdo con la expresión generalizada de la constante de equilibrio, Ecuación (16.5), deberíamos escribir

$$K_c' = \frac{[CO][H_2]^2}{[CH_3OH]} = \frac{1}{\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{14{,}5} = 0{,}0690$$

En esta expresión los términos en azul son la expresión de la constante de equilibrio y el valor de K_c escritos originalmente como Expresión (16.4). Vemos que $K_c' = 1/K_c$.

Suponga que para una determinada aplicación queremos una ecuación basada en la síntesis de *dos* moles de $CH_3OH(g)$.

$$2\,CO(g) + 4\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,CH_3OH(g) \qquad K_c'' = ?$$

Ahora $K_c'' = (K_c)^2$, es decir,

$$K_c'' = \frac{[CH_3OH]^2}{[CO]^2[H_2]^4} = \left(\frac{[CH_3OH]}{[CO][H_2]^2}\right)^2 = (K_c)^2 = (14{,}5)^2 = 2{,}10 \times 10^2$$

EJEMPLO 16.2

Relación entre K_c y la ecuación química ajustada. A continuación se da el valor de K_c a 298 K para la síntesis de $NH_3(g)$ a partir de sus elementos.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad K_c = 3{,}6 \times 10^8$$

¿Cuál es el valor de K_c a 298 K para la siguiente reacción?

$$NH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \qquad K_c = ?$$

Solución

Primero, se invierte la ecuación dada. Esto sitúa al $NH_3(g)$ en el lado izquierdo de la ecuación, que es donde debe estar. La constante de equilibrio K_c' es $1/(3{,}6 \times 10^8)$.

$$2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\,H_2(g) \qquad K_c' = 1/(3{,}6 \times 10^8) = 2{,}8 \times 10^{-9}$$

Ahora, para tener una ecuación basada en 1 mol de $NH_3(g)$, se dividen todos los coeficientes por 2. Esto hace que se deba tomar la raíz cuadrada de K_c'.

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \qquad K_c = \sqrt{2{,}8 \times 10^{-9}} = 5{,}3 \times 10^{-5}$$

Ejemplo práctico A: Utilice los datos del Ejemplo 16.2 para determinar el valor de K_c a 298 K para la reacción

$$\frac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \frac{2}{3}NH_3(g)$$

Ejemplo práctico B: Para la reacción $NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ a 184 °C, $K_c = 7{,}5 \times 10^2$. ¿Cuál es el valor de K_c a 184 °C para la reacción $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$?

Combinación de las expresiones de las constantes de equilibrio

En la Sección 7.7 se vió cómo la ley de Hess permitía combinar una serie de ecuaciones en una sola ecuación neta. Para obtener la variación de entalpía de la reacción total se sumaban todas las variaciones de entalpía de las reacciones individuales. Se puede utilizar un procedimiento similar cuando se trabaja con constantes de equilibrio, pero con esta importante diferencia:

> Para obtener la constante de equilibrio de la reacción neta resultante cuando se combinan ecuaciones, es decir, cuando se suman, deben *multiplicarse* las constantes de equilibrio de las ecuaciones individuales.

Suponga que se desea conocer la constante de equilibrio de la reacción

$$N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K_c = ? \qquad (16.6)$$

y que se conocen los valores de K_c para los dos equilibrios siguientes:

$$N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g) \qquad K_c = 2{,}7 \times 10^{-18} \qquad (16.7)$$

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K_c = 4{,}7 \times 10^{-31} \qquad (16.8)$$

Se puede obtener la Ecuación (16.6) *invirtiendo* la Ecuación (16.7) y sumándola a la (16.8). Cuando se hace esto, se debe tomar el *inverso* del valor de K_c para la Ecuación (16.7).

$$\text{(a)} \qquad N_2O(g) \rightleftharpoons N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \qquad K_c(a) = 1/(2{,}7 \times 10^{-18}) = 3{,}7 \times 10^{17}$$

$$\text{(b)} \qquad N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K_c(b) = 4{,}7 \times 10^{-31}$$

$$\textit{Global:} \qquad N_2O(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \qquad K_c(\text{global}) = ? \tag{16.6}$$

Según la expresion general, Ecuación (16.5),

$$K_c(\text{global}) = \frac{[NO]^2}{[N_2O][O_2]^{1/2}} = \underbrace{\frac{[N_2][O_2]^{1/2}}{[N_2O]}}_{K_c(a)} \times \underbrace{\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}}_{K_c(b)} = K_c(a) \times K_c(b)$$

$$= 3{,}7 \times 10^{17} \times 4{,}7 \times 10^{-31} = 1{,}7 \times 10^{-13}$$

Equilibrios entre gases. La constante de equilibrio K_p

Las mezclas de gases son disoluciones semejantes a las mezclas con un disolvente líquido. Así que las concentraciones de una mezcla gaseosa pueden expresarse en moles por litro y esto es lo que se hace cuando se escriben y se utilizan las expresiones de K_c. Sin embargo, en nuestra introducción de la expresión de la constante de equilibrio termodinámica de la Sección 16.2 se indicó la necesidad de describir los gases por medio de sus presiones parciales expresadas en atmósferas.* Esto es lo que se hace cuando se escribe una expresión de la constante de equilibrio, K_p, basada en las *presiones parciales* de los reactivos y productos gaseosos.

Para deducir esta forma alternativa de una constante de equilibrio, consideremos la formación del $SO_3(g)$, etapa clave en la obtención del ácido sulfúrico.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \tag{16.9}$$

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = 2{,}8 \times 10^2 \text{ (a 1000 K)}$$

Ahora utilicemos la ecuación de los gases ideales, $PV = nRT$, para escribir

$$[SO_3] = \frac{n_{SO_3}}{V} = \frac{P_{SO_3}}{RT} \qquad [SO_2] = \frac{n_{SO_2}}{V} = \frac{P_{SO_2}}{RT} \qquad [O_2] = \frac{n_{O_2}}{V} = \frac{P_{O_2}}{RT}$$

A continuación sustituyamos estas expresiones para las concentraciones en K_c.

$$K_c = \frac{(P_{SO_3}/RT)^2}{(P_{SO_2}/RT)^2(P_{O_2}/RT)} = \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2(P_{O_2})} \times RT \tag{16.10}$$

La razón de presiones parciales de equilibrio expresadas en atmósferas y mostradas en azul es la constante de equilibrio, $\boldsymbol{K_p}$. La relación entre K_p y K_c para la reacción (16.9) es

$$K_c = K_p \times RT \qquad \text{o} \qquad K_p = \frac{K_c}{RT} = K_c(RT)^{-1} \tag{16.11}$$

Si se llevase a cabo una deducción similar para la reacción general

$$aA(g) + bB(g) + \cdots \rightleftharpoons gG(g) + hH(g) + \cdots$$

se obtendría el resultado:

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n_{gas}} \tag{16.12}$$

* *Nota de las traductoras. Véase* la nota a pie de página en la Sección 16.2 acerca de la utilización de la unidad de presión bar.

RECUERDE ▶
que $K_p = K_c$ sólo si $\Delta n_{gas} = 0$. Es decir, $K_p = K_c(RT)^0 = K_c$ porque cualquier número elevado a cero es igual a 1.

donde Δn_{gas} es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos *gaseosos*, es decir, $\Delta n_{gas} = (g + h + \cdots) - (a + b + \cdots)$. En la reacción (16.9), $\Delta n_{gas} = 2 - (2 + 1) = -1$, exactamente el mismo resultado de la Ecuación (16.11).

Aunque no se utilicen unidades para las constantes de equilibrio, es necesario utilizar los valores correctos adimensionales de las concentraciones y presiones en los términos de las expresiones de constantes de equilibrio. Estas unidades son *molaridades* en las expresiones de K_c y presiones en *atmósferas* en las expresiones de K_p. Estas unidades hacen que sea necesario utilizar el valor de $R = 0{,}08206$ atm L mol^{-1} K^{-1} en la Ecuación (16.12).

EJEMPLO 16.3

Relación entre K_p y K_c. Complete el cálculo de K_p para la reacción (16.9) a partir de los datos suministrados.

Solución

$$K_p = K_c(RT)^{-1} = 2{,}8 \times 10^2(0{,}08206 \times 1000)^{-1} = \frac{2{,}8 \times 10^2}{0{,}08206 \times 1000}$$
$$= 3{,}4$$

Ejemplo práctico A: Para la reacción $2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$ a 298 K, $K_c = 2{,}8 \times 10^{-9}$. ¿Cuál es el valor de K_p para esta reacción?

Ejemplo práctico B: A 1065 °C, para la reacción $2\ H_2S(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + S_2(g)$, $K_p = 1{,}2 \times 10^{-2}$. ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $H_2(g) + \frac{1}{2}\ S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$ a 1065 °C?

Equilibrios en que intervienen sólidos y líquidos puros

Hasta ahora todos los ejemplos de este capítulo se han referido a reacciones entre gases. En los capítulos siguientes nuestro interés se centrará en equilibrios en disolución acuosa. Las reacciones en fase gaseosa y las reacciones en disolución son reacciones *homogéneas*, que transcurren en una sola fase. Generalicemos ahora nuestro estudio incluyendo las reacciones en que intervienen una o más fases condensadas, sólidos y líquidos, en contacto con una fase gaseosa o una disolución. Estas reacciones se llaman reacciones *heterogéneas*. Una de las ideas más importantes sobre las reacciones heterogéneas es que

Las expresiones de las constantes de equilibrio no contienen términos de concentración para las fases sólidas o líquidas de un solo componente (sólidos y líquidos puros).

▶ Otra forma de pensar en los sólidos y líquidos es considerando sus densidades. La densidad, masa por unidad de volumen de una sustancia, puede expresarse en moles por litro pasando la unidad de volumen de mililitros a litros y dividiendo la masa en gramos por la masa molar. La densidad molar resultante (mol/L) es un término de concentración que, a temperatura constante, permanece constante y puede incorporarse en el valor de K_c.

Podemos pensar en este enunciado de dos maneras: (1) Una expresión de constante de equilibrio sólo incluye términos para los reactivos y productos cuyas composiciones y/o presiones parciales puedan *modificarse* durante la reacción química. La concentración en la fase líquido o sólido puro de un solo componente *no puede modificarse*. (2) Por otra parte, si utilizamos el concepto de actividades, las actividades de los sólidos y líquidos puros se toman igual a 1, el efecto en el valor numérico de la constante de equilibrio termodinámico es el mismo que si no se incluyesen los términos de sólidos y líquidos puros.

La reacción del gas de agua (*véase* la Sección 8.6), utilizada para preparar combustibles gaseosos a partir del carbón, tiene especies reaccionantes tanto en fase gaseosa como sólida.

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

Aunque debe haber presente carbono sólido para que ocurra la reacción, la expresión de la constante de equilibrio contiene solamente términos para las especies en la fase homogénea gaseosa: H_2O, CO y H_2.

$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$$

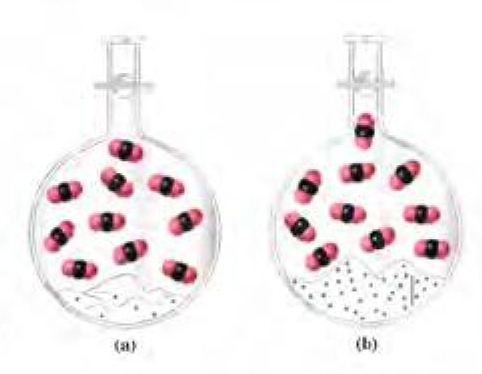
La descomposición del carbonato de calcio (caliza) es también una reacción heterogénea. La expresión de la constante de equilibrio contiene solamente un término.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \qquad K_c = [CO_2] \tag{16.13}$$

Podemos escribir K_p para la reacción (16.13) utilizando la Ecuación (16.12) con $\Delta n_{gas} = 1$.

$$K_p = P_{CO_2} \qquad y \qquad K_p = K_c\,(RT) \tag{16.14}$$

La Ecuación (16.14) indica que la presión de equilibrio del $CO_2(g)$ en contacto con $CaCO_3(s)$ y CaO(s) es una constante, igual a K_p. Su valor es *independiente* de las cantidades de $CaCO_3$ y CaO, siempre y cuando ambos sólidos estén presentes. La Figura 16.4 ilustra estos conceptos.



▶ FIGURA 16.4
Equilibrio en la reacción $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$
(a) La descomposición del $CaCO_3(s)$ por calentamiento en un recipiente cerrado produce unos pocos gránulos de CaO(s), junto con $CO_2(g)$, que ejerce pronto su presión parcial de equilibrio. **(b)** La introducción de más $CaCO_3(s)$ y/o más CaO(s) no modifica la presión parcial del $CO_2(g)$, que mantiene el mismo valor de (a).

Uno de los ejemplos de la Sección 16.1 era el equilibrio líquido-vapor. Este es un equilibrio físico porque no está implicada ninguna reacción química. Considere el equilibrio líquido-vapor para el agua.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

$$K_c = [H_2O(g)] \qquad K_p = P_{H_2O} \qquad K_p = K_c(RT)$$

Así que las presiones de vapor tales como P_{H_2O} son exactamente los valores de K_p. Como ya hemos visto, estos valores *no* dependen de las cantidades de líquido o vapor en equilibrio, siempre y cuando haya alguna cantidad de ambos presente.

EJEMPLO 16.4

Expresiones de la constante de equilibrio para reacciones en que intervienen sólidos y líquidos puros. Para la reacción que se da a continuación se encuentra que en el equilibrio a 60 °C las presiones parciales de los gases implicados son $P_{HI} = 3.65 \times 10^{-3}$ atm y $P_{H_2S} = 9.96 \times 10^{-1}$ atm. ¿Cuál es el valor de K_p para esta reacción?

$$H_2S(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + S(s) \qquad K_p = ?$$

Solución

Recuerde que los términos de los sólidos puros *no* aparecen en una expresión de la constante de equilibrio. El valor de K_p es

$$K_p = \frac{(P_{HI})^2}{(P_{H_2S})} = \frac{(3{,}65 \times 10^{-3})^2}{9{,}96 \times 10^{-1}} = 1{,}34 \times 10^{-5}$$

Ejemplo práctico A: Los dientes están constituidos principalmente por el mineral hidroxiapatito, $Ca_5(PO_4)_3OH$, que puede disolverse en disoluciones ácidas, como las producidas por bacterias, en la boca. La reacción es: $Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\,H^+(aq) \rightleftharpoons 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$. Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

Ejemplo práctico B: El proceso hierro-vapor de agua se utiliza para generar $H_2(g)$, principalmente para hidrogenar aceites. El hierro metálico y el vapor de agua $[H_2O(g)]$ reaccionan obteniéndose $Fe_3O_4(s)$ y $H_2(g)$. Escriba expresiones para K_c y K_p de esta reacción reversible. ¿Cuál es la relación entre K_c y K_p? Razone su respuesta.

16.4 Significado del valor numérico de una constante de equilibrio

En principio toda reacción química tiene una constante de equilibrio, pero frecuentemente no se utiliza. ¿Por qué sucede esto? La Tabla 16.3 muestra constantes de equilibrio para varias reacciones mencionadas en este capítulo o en capítulos previos. La primera de estas reacciones es la síntesis del H_2O a partir de sus elementos. Hemos supuesto siempre que esta reacción transcurría por completo, es decir, que la reacción inversa es despreciable y la reacción neta tiene lugar solamente en el sentido directo. Si una reacción transcurre por completo, se agotan uno o más reactivos. Un término en el *denominador* de la expresión de la constante de equilibrio tiende a *cero* y el valor de la constante de equilibrio se hace muy grande. Un valor muy grande de K_c o K_p significa que la reacción directa, según está escrita, *transcurre por completo* o casi por completo. Como el valor de K_p para la reacción de síntesis del agua es $1{,}4 \times 10^{83}$, está completamente justificado decir que la reacción transcurre por completo a 298 K.

Por otra parte, si la constante de equilibrio es tan grande, ¿por qué es estable a temperatura ambiente una mezcla de los gases hidrógeno y oxígeno? El valor de la constante de equilibrio está relacionado con la estabilidad termodinámica: el $H_2O(l)$ es mucho más estable desde el punto de vista termodinámico que una mezcla de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ porque está en un estado de energía más bajo. Sin embargo, como se vió en el Capítulo 15, la velocidad de una reacción química depende en gran medida de la energía de activación E_a. Como E_a tiene un valor muy grande para la síntesis de $H_2O(l)$ a partir de $H_2(g)$ y $O_2(g)$, la velocidad de reacción a 298 K es despreciable. Para que la reacción transcurra de modo apreciable, debemos elevar la temperatura o utilizar un catalizador. Un químico diría que la síntesis de $H_2O(l)$ a 298 K es una reacción controlada *cinéticamente* (por contraposición a reacción controlada *termodinámicamente*).



Actividad sobre la constante de equilibrio

TABLA 16.3 Constantes de equilibrio de algunas reacciones

Reacción	Constante de equilibrio, K_p
$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$	$1{,}4 \times 10^{83}$ a 298 K
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$	$1{,}9 \times 10^{-23}$ a 298 K
	1,0 a aproximadamente 1200 K
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$	3,4 a 1000 K
$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$	$1{,}6 \times 10^{-21}$ a 298 K
	10,0 a aproximadamente 1100 K

A partir de la Tabla 16.3 vemos que K_p para la descomposición de $CaCO_3(s)$ (caliza) a 298 K tiene un valor muy pequeño (de solamente $1{,}9 \times 10^{-23}$). Para que el valor numérico de la constante de equilibrio sea tan pequeño, el *numerador* debe ser muy pequeño, debe tender a cero. Un valor numérico pequeño de K_c o K_p significa que la reacción directa, según está escrita, *no tiene lugar de modo apreciable* en sentido directo. Aunque la caliza no se descompone a temperatura ambiente, la presión parcial del $CO_2(g)$ en equilibrio con $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$ aumenta al aumentar la temperatura, haciéndose 1 atm a aproximadamente 1200 K. Una aplicación importante de esta descomposición es la producción de cal viva (CaO). La conversión de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ en $SO_3(g)$ a 1000 K tiene una constante de equilibrio tal que es de esperar que en el equilibrio haya cantidades apreciables de reactivos y productos (*véase* la Tabla 16.3). Tanto la reacción directa como la inversa son importantes. La reacción de C(s) y $H_2O(g)$ presenta una situación similar a 1100 K, pero no a 298 K; en estas condiciones la reacción directa no transcurre de modo apreciable ($K_p = 1{,}6 \times 10^{-21}$) En conclusión:

> Una reacción tiene muchas probabilidades de alcanzar un estado de equilibrio en el que haya cantidades apreciables tanto de reactivos como de productos cuando el valor numérico de K_c o K_p no es *ni muy grande ni muy pequeño*, aproximadamente en el intervalo de 10^{-10} a 10^{10}.

Los cálculos del equilibrio no son necesarios para todas las reacciones. A veces, se puede utilizar un simple cálculo estequiométrico para determinar el resultado de una reacción y, en algunos casos, no se produce la reacción.

16.5 El cociente de reacción, *Q*: predicción del sentido del cambio neto

Volvamos a considerar brevemente el conjunto de tres experimentos que vimos en la Sección 16.2 relativos a la reacción

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \qquad K_c = 14{,}5$$

En el experimento 1 empezamos sólo con los reactivos CO y H_2. Tiene que ocurrir un cambio neto o global en el que se forme CH_3OH. Sólo de esta manera se puede alcanzar una situación de equilibrio en la que estén presentes todas las especies reaccionantes. Decimos que el cambio neto ocurre en el sentido *directo* (*hacia la derecha*).

En el experimento 2 empezamos sólo con el producto CH_3OH. Entonces, para que se establezca el equilibrio, tiene que descomponerse algo de CH_3OH obteniéndose CO y H_2. Decimos que se produce un cambio neto en el sentido *inverso* (*hacia la izquierda).*

En el experimento 3 todas las especies reaccionantes están presentes inicialmente, CO, H_2 y CH_3OH. En este caso no es obvio el sentido en que tiene lugar el cambio neto al establecerse el equilibrio.

La capacidad de predecir el sentido de un cambio neto al establecerse el equilibrio es importante por dos motivos:

- En ocasiones no es necesario hacer cálculos de equilibrio detallados. Podemos necesitar solamente una descripción cualitativa de los cambios que tienen lugar al establecerse el equilibrio a partir de unas condiciones iniciales dadas.
- En algunos cálculos de equilibrio es útil determinar en primer lugar el sentido del cambio neto.

Para cualquier conjunto de concentraciones *iniciales* de una mezcla de reacción podemos establecer una razón de concentraciones que tenga la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio. Esta razón se denomina **cociente de reacción** y se representa por $\boldsymbol{Q_c}$. Para una reacción generalizada hipotética, el cociente de reacción es

$$Q_c = \frac{[G]^g_{\text{inic}}[H]^h_{\text{inic}} \cdots}{[A]^a_{\text{inic}}[B]^b_{\text{inic}} \cdots} \tag{16.15}$$

Si $Q_c = K_c$, *la reacción está en equilibrio*, pero lo que nos interesa principalmente es la relación entre Q_c y K_c para una mezcla de reacción que *no* esté en equilibrio. Para ver cuál es esta relación consideremos de nuevo los experimentos de la Tabla 16.1.

En el Experimento 1 las concentraciones iniciales de CO y H_2 son 1,000 mol/10,0 L = = 0,100 M. Inicialmente *no* hay CH_3OH. El valor de Q_c es

$$Q_c = \frac{[CH_3OH]_{\text{inic}}}{[CO]_{\text{inic}}[H_2]_{\text{inic}}^2} = \frac{0}{(0{,}100)(0{,}100)^2} = 0 \tag{16.16}$$

Sabemos que la reacción neta transcurre *hacia la derecha*, de manera que se produce algo de CH_3OH. Al suceder esto, el numerador de la Expresión (16.16) aumenta, el denominador disminuye, el valor de Q_c *aumenta* y llega un momento en que $Q_c = K_c$.

Si $Q_c < K_c$, el cambio neto tiene lugar de izquierda a derecha (sentido directo de la reacción).

En el Experimento 2 la concentración inicial de CH_3OH es 1,000 mol/10,0 L = 0,100 M. Inicialmente *no* hay ni CO ni H_2. El valor de Q_c es

$$Q_c = \frac{[CH_3OH]_{\text{inic}}}{[CO]_{\text{inic}}[H_2]_{\text{inic}}^2} = \frac{0{,}100}{0 \times 0} = \infty \tag{16.17}$$

Sabemos que la reacción neta transcurre *hacia la izquierda*, de manera que se produce algo de CO y H_2. Al suceder esto, el numerador de la expresión (16.17) disminuye, el denominador aumenta, el valor de Q_c *disminuye* y llega un momento en que $Q_c = K_c$.

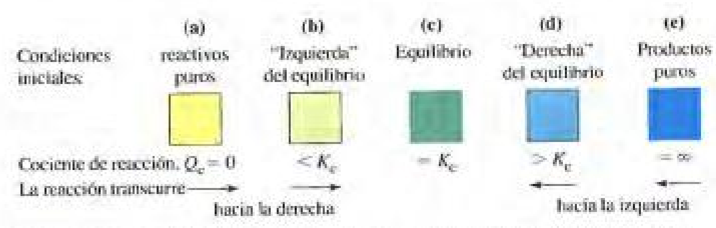
Si $Q_c > K_c$, el cambio neto tiene lugar de derecha a izquierda (sentido inverso de la reacción).

Examinemos ahora un caso para el que realmente necesitamos un criterio del sentido de cambio neto. En el Experimento 3 las concentraciones iniciales de las tres especies son 1,000 mol/10,0 L = 0,100 M. El valor de Q_c es

$$Q_c = \frac{[CH_3OH]_{\text{inic}}}{[CO]_{\text{inic}}[H_2]_{\text{inic}}^2} = \frac{0{,}100}{(0{,}100)(0{,}100)^2} = 100$$

Como $Q_c > K_c$ (100 comparado con 14,5), el cambio neto ocurre en *sentido inverso*. (Observe que puede verificar esta conclusión en la Figura 16.3. Las cantidades de CO y H_2 en el equilibrio son superiores a las iniciales y la cantidad de CH_3OH es menor.)

El criterio para predecir el sentido de un cambio químico neto en una reacción reversible se resume en la Figura 16.5 y se aplica en el Ejemplo 16.5.



▲ FIGURA 16.5 **Predicción del sentido de un cambio neto en una reacción reversible.** Se muestran cinco posibilidades para la relación entre las condiciones iniciales y finales. Los experimentos 1, 2 y 3 de la Tabla 16.1 y la Figura 16.3 corresponden a las condiciones iniciales **(a)**, **(e)** y **(d)**, respectivamente. La situación del Ejemplo 16.5 también corresponde a la condición **(d)**.

EJEMPLO 16.5

Predicción del sentido de un cambio químico neto al establecerse el equilibrio. Para aumentar el rendimiento de $H_2(g)$ en la reacción del gas de agua, reacción entre C(s) y $H_2O(g)$ para dar CO(g) y $H_2(g)$, se suele utilizar una reacción adicional denominada "reacción de desplazamiento agua-gas". En esta reacción se reemplaza parte del CO(g) del gas de agua por $H_2(g)$.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

$K_c = 1{,}00$ a aproximadamente 1100 K. Se reunen las siguientes cantidades de sustancias y se hacen reaccionar a 1100 K: 1,00 mol de CO, 1,00 mol de H_2O, 2,00 mol de CO_2 y 2,00 mol de H_2. Cuando se alcanza el equilibrio y en comparación con las cantidades iniciales, ¿de qué sustancias habrá una cantidad mayor y de cuáles una cantidad menor?

Solución

Nuestro objetivo es determinar el sentido del cambio neto. Esto significa evaluar Q_c. Para sustituir concentraciones en la expresión de Q_c podemos suponer un volumen arbitrario V. Su valor carece de importancia porqué el volumen se cancela en este caso.

$$Q_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(2{,}00/V)(2{,}00/V)}{(1{,}00/V)(1{,}00/V)} = 4{,}00$$

Como $Q_c > K_c$ (es decir, 4,00 > 1,00), el cambio neto es hacia la *izquierda*. Cuando se alcanza el equilibrio, las cantidades de CO y H_2O serán *mayores* que las iniciales y las cantidades de CO_2 y H_2 serán *menores* que la iniciales.

RECUERDE ▶ que los términos de volumen se cancelan en un cociente de reacción o en la expresión de la constante de equilibrio siempre que la suma de los exponentes del numerador sea igual a la del denominador. Esto puede ayudar a simplificar cuando se resuelven problemas.

Ejemplo práctico A: Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_c = 0{,}0454$ a 261 °C. Si se llena un recipiente con estos gases de manera que las concentraciones iniciales sean $[PCl_3] = 0{,}50$ M, $[Cl_2] = 0{,}20$ M y $[PCl_5] = 4{,}50$ M, ¿en qué sentido tendrá lugar la reacción?

Ejemplo práctico B: En el Ejemplo 16.5 se mezclan masas iguales de CO, H_2O, CO_2 y H_2 a una temperatura de 1100 K. Cuando se alcanza el equilibrio, ¿qué sustancia o sustancias estarán presentes en cantidades mayores que las iniciales y cuáles estarán en cantidades menores?

16.6 Modificación de las condiciones de equilibrio. Principio de Le Châtelier

En ocasiones necesitamos solamente establecer conclusiones cualitativas sobre una reacción reversible: el sentido del cambio neto, si la cantidad de una sustancia ha aumentado o disminuido cuando se alcance el equilibrio, etc. También puede ocurrrir que no tengamos datos suficientes para una estimación cuantitativa. En estos casos se puede utilizar una proposición atribuída al químico francés Henri Le Châtelier (1884). Es difícil expresar sin ambigüedades el **principio de Le Châtelier**, pero su significado esencial es que

> Cuando se somete un sistema en equilibrio a una modificación de la temperatura, la presión o la concentración de una de las especies reaccionantes, el sistema responde alcanzando un nuevo equilibrio que contrarresta *parcialmente* el efecto de la modificación.

Como veremos en los siguientes ejemplos, generalmente no es difícil predecir el resultado de la modificación de una o más variables de un sistema en equilibrio.



▲ $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$

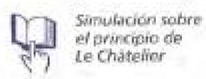
Efecto sobre el equilibrio de la modificación de las cantidades de las especies reaccionantes

Pensemos de nuevo en la reacción

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\ K \qquad (16.9)$$

Suponga que empezamos con determinadas cantidades de SO_2, O_2 y SO_3 en equilibrio, como se indica en la Figura 16.6a. Ahora alteramos la mezcla en equilibrio introduciendo en el matraz de 10,0 L, 1,00 mol más de SO_3 (Figura 16.6b). ¿Cómo se modificarán las cantidades de las especies reaccionantes para restablecer el equilibrio?

Según el principio de Le Châtelier, si el sistema tiene que contrarrestar parcialmente una acción consistente en aumentar la concentración de equilibrio de una de las especies reaccionantes, debe hacerlo favoreciendo la reacción en la que se consume esta especie. Esta es la reacción *inversa*, la conversión de parte del SO_3 añadido en SO_2 y O_2. En el nuevo equilibrio habrá cantidades mayores que en el equilibrio original de todas las sustancias, aunque la cantidad adicional de SO_3 será menor que la cantidad de 1,00 mol que se añadió.


Simulación sobre el principio de Le Châtelier

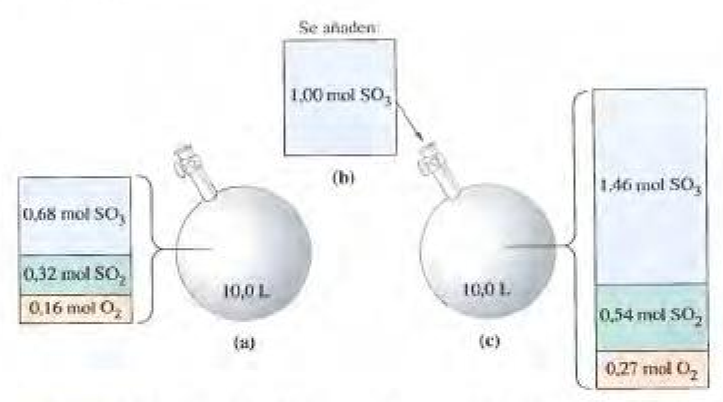
Otra manera de examinar este efecto es evaluando el cociente de reacción inmediatamente después de añadir el SO_3.

Equilibrio original — *Después de la alteración*

$$Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = K_c \qquad Q_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} > K_c$$

Cuando se añade cualquier cantidad de SO_3 a una mezcla en equilibrio a volumen constante, Q_c se hace mayor que K_c. Tiene lugar un cambio neto en el sentido en que disminuye $[SO_3]$, es decir, hacia la izquierda, en el sentido *inverso*. Observe que $[SO_2]$ y $[O_2]$ aumentan en la reacción en el sentido inverso, con la consiguiente disminución del valor de Q_c.


Película sobre el principio de Le Châtelier



▲ **FIGURA 16.6 Alteración de las condiciones de equilibrio por modificación de la cantidad de un reactivo.**

$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$, $K_c = 2{,}8 \times 10^2$ a 1000 K

(a) Condiciones iniciales de equilibrio. **(b)** Alteración causada por la adición de 1,00 mol de SO_3. **(c)** Nuevas condiciones de equilibrio. La cantidad de SO_3 en la nueva mezcla en equilibrio: 1,46 mol, es mayor que la original de 0,68 mol, pero es menor que inmediatamente después de añadir 1,00 mol de SO_3. El efecto de la adición de SO_3 a la mezcla en equilibrio se compensa *parcialmente* cuando se restablece el equilibrio.

EJEMPLO 16.6

Aplicación del principio de Le Châtelier. Efecto de la adición de un reactivo a una mezcla en equilibrio. Indique el efecto de la adición de $H_2(g)$ a una mezcla en equilibrio a volumen constante de N_2, H_2 y NH_3.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Solución

La acción de aumentar la $[H_2]$ favorece la reacción directa y un desplazamiento de la situación de equilibrio hacia la derecha. Sin embargo, solamente se consume en esta reacción una parte del H_2 añadido. Cuando se restablece el equilibrio, hay más H_2 presente que originalmente. La cantidad de NH_3 será también mayor, pero la cantidad de N_2 será *menor*. Tendrá que consumirse parte del N_2 original para convertir parte del H_2 añadido en NH_3.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el efecto de añadir $O_2(g)$ cuando la reacción $2\,CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO_2(g)$ está en equilibrio a volumen constante?

Ejemplo práctico B: La calcinación de la caliza (descomposición por calentamiento), $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$, es el proceso comercial para obtener cal viva, $CaO(s)$. Una vez establecido el equilibrio en un recipiente a volumen y temperatura constantes, ¿qué efecto causará en las cantidades de los materiales en equilibrio la *adición* de **(a)** $CaO(s)$; **(b)** $CO_2(g)$; **(c)** $CaCO_3(s)$?

Efecto sobre el equilibrio de las modificaciones de la presión o el volumen

Hay tres maneras de modificar la presión de una mezcla en equilibrio a temperatura constante.

1. **Añadiendo o extrayendo un reactivo o producto gaseoso.** El efecto de estas acciones sobre la situación de equilibrio es simplemente el debido a la adición o eliminación de un componente de la reacción, como se acaba de describir.
2. **Añadiendo un gas inerte a la mezcla de reacción a volumen constante.** Esta acción tiene el efecto de aumentar la presión *total*, pero las presiones parciales de las especies reaccionantes no se modifican. La adición de un gas inerte a una mezcla en equilibrio a volumen constante no tiene efecto sobre la situación de equilibrio.
3. **Modificando la presión por cambio del volumen del sistema.** La presión puede aumentarse disminuyendo el volumen del sistema o puede disminuirse aumentando el volumen del sistema. Así el efecto de un cambio de presión puede considerarse como el de un cambio de volumen.

Examinemos en primer lugar la tercera situación. Considere de nuevo la formación de $SO_3(g)$ a partir de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$.

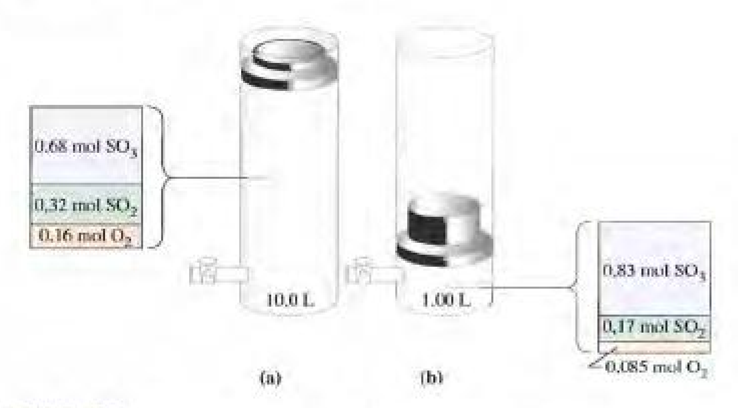
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\text{ K} \tag{16.9}$$

La mezcla en equilibrio de la Figura 16.7a experimenta una reducción de su volumen hasta una décima parte del volumen original mediante un aumento de la presión externa. Para ver cómo se modifican las cantidades de equilibrio de los gases, volvamos a escribir la expresión de la constante de equilibrio en la forma

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(n_{SO_3}/V)^2}{(n_{SO_2}/V)^2(n_{O_2}/V)} = \frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2(n_{O_2})} \times V = 2{,}8 \times 10^2 \tag{16.18}$$

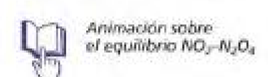
En la Ecuación (16.18) puede verse que si el V se *reduce* en un factor de 10, la razón

$$\frac{(n_{SO_3})^2}{(n_{SO_2})^2(n_{O_2})}$$



▲ FIGURA 16.7
Efecto de la modificación de la presión sobre el equilibrio para la reacción
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$
Un aumento de la presión externa hace que disminuya el volumen de la mezcla de reacción y se desplace el equilibrio "hacia la derecha" (*véase* en el Ejercicio 73 un cálculo de las nuevas cantidades de equilibrio.)

debe *aumentar* en un factor de 10. De esta manera se restablece el valor de K_c, como debe ocurrir cuando se recupera el equilibrio. Hay sólo una manera de aumentar el valor de la razón de moles de los gases; el número de moles de SO_3 debe aumentar y el número de moles de SO_2 y O_2 debe disminuir. El equilibrio se desplaza en el sentido de producir más SO_3, es decir, hacia la derecha.



Observe que en la reacción (16.9) 3 moles del *gas* del lado izquierdo producen 2 moles del *gas* del lado derecho. Cuando se comparan a la misma temperatura y presión, dos moles de $SO_3(g)$ ocupan un volumen menor que una mezcla de dos moles de $SO_2(g)$ y un mol de $O_2(g)$. A partir de este hecho y de la observación que una disminución de volumen en la Ecuación (16.18) favorece la producción de más SO_3, podemos formular una proposición que es especialmente fácil de aplicar.

> Cuando *disminuye* el volumen de una mezcla de gases en equilibrio, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se producen *un número menor de moles de gases*. Cuando el volumen *aumenta*, el cambio neto tiene lugar en el sentido en que se produce un *número mayor de moles de gases*.

La Figura 16.7 indica una manera de *disminuir* el volumen de la mezcla gaseosa en equilibrio, por aumento de la presión externa. Una manera de *aumentar* el volumen es por reducción de la presión externa. Otra manera consiste en trasladar la mezcla de equilibrio de su recipiente original a otro de mayor volumen. Un tercer método consiste en añadir un gas inerte a *presión constante*: el volumen de la mezcla debe aumentar para hacer sitio al gas que se añade. El efecto sobre el equilibrio es el mismo, sin embargo, para los tres métodos: el equilibrio se desplaza en el sentido de la reacción correspondiente a la producción del mayor número de moles de gas.

RECUERDE ▶ que un gas inerte no modifica una situación de equilibrio si el gas se añade al sistema manteniendo constante el volumen, pero sí puede modificarla si se añade a presión constante.

Los equilibrios entre fases condensadas no se alteran mucho por las modificaciones de la presión externa porque los sólidos y los líquidos no se comprimen fácilmente. Además, no puede establecerse si estas modificaciones favorecen la reacción directa o inversa simplemente examinando la ecuación química.

EJEMPLO 16.7

Aplicación del principio de Le Châtelier. Efecto de la modificación del volumen. Una mezcla de $N_2(g)$, $H_2(g)$ y $NH_3(g)$ en equilibrio se traslada desde un matraz de 1,50 L a otro de 5,00 L. ¿En qué sentido ocurrirá el cambio neto al restablecerse el equilibrio?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Solución

Cuando se traslada la mezcla gaseosa al matraz mayor, disminuyen las presiones parciales de cada uno de los gases y la presión total. Se llega a la misma conclusión, ya sea pensando en una disminución de presión o en un aumento de volumen. El equilibrio se desplaza de manera que se produzca un número mayor de moles de gas. Parte del NH_3 original se descompone dando N_2 y H_2. Al restablecerse el equilibrio, se produce un cambio neto en el sentido de la reacción inversa, hacia la izquierda.

Ejemplo práctico A: La reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ está en equilibrio en una botella de 3,00 L. ¿Cómo se modificarían las concentraciones de $N_2O_4(g)$ y $NO_2(g)$ si la presión se duplicase, es decir, si el volumen de la botella disminuyese hasta 1,50 L?

Ejemplo práctico B: ¿Cómo se modifica la cantidad de $H_2(g)$ producido en el equilibrio de la reacción de desplazamiento agua-gas al cambiar la presión total del gas o el volumen del sistema? Razone su respuesta.

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Efecto de la temperatura sobre el equilibrio

Podemos pensar en la modificación de la temperatura de una mezcla en equilibrio, ya sea suministrándole calor (elevando la temperatura) o extrayéndole calor (disminuyendo la temperatura). Según el principio de Le Châtelier, el suministro de calor favorece la reacción en la que se absorbe calor (reacción *endotérmica*) y la extracción de calor favorece la reacción en la que se desprende calor (reacción *exotérmica*). Expresado en función de las modificaciones de temperatura:

El aumento de la temperatura de una mezcla en equilibrio desplaza la situación de equilibrio en el sentido de la reacción *endotérmica*. *El descenso de la temperatura* ocasiona un desplazamiento en el sentido de la reacción *exotérmica*.

El principal efecto de la temperatura sobre el equilibrio es la modificación del valor de la constante de equilibrio. En el Capítulo 20 aprenderemos a calcular constantes de equilibrio en función de la temperatura. Por ahora nos limitaremos a hacer predicciones cualitativas.

EJEMPLO 16.8

Aplicación del principio de Le Châtelier. Efecto de la temperatura sobre el equilibrio. Considere la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -197{,}8\ \text{kJ}$$

¿Cuándo será mayor la cantidad de $SO_3(g)$ formado a partir de unas determinadas cantidades de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$, a temperaturas altas o bajas?

Solución

Un aumento de temperatura favorece la reacción endotérmica, la reacción *inversa*. Para favorecer la reacción directa que es exotérmica hace falta disminuir la temperatura. Por consiguiente, una mezcla en equilibrio tendrá una concentración mayor de SO_3 a temperaturas más bajas. La conversión de SO_2 a SO_3 está favorecida a *bajas* temperaturas.

Ejemplo práctico A: La reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$ tiene $\Delta H° = +57,2$ kJ. ¿Cuándo será mayor la cantidad de $NO_2(g)$ formado a partir del $N_2O_4(g)$, a temperaturas altas o bajas?

Ejemplo práctico B: La entalpía de formación del NH_3 es $\Delta H_f°[NH_3(g)] = -46,11$ kJ/mol NH_3. ¿A qué temperatura será mayor la concentración del NH_3 en equilibrio en una mezcla con sus elementos, a −100 o a 300 °C? Razone su respuesta.

Efecto de un catalizador sobre el equilibrio

Un catalizador en una mezcla de reacción acelera *tanto* la reacción directa *como* la inversa. El equilibrio se alcanza con más rapidez, pero el catalizador *no modifica* las cantidades de equilibrio. Considere de nuevo la reacción (16.9)

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g) \qquad K_c = 2{,}8 \times 10^2 \text{ a } 1000\ K$$



▲ **El ácido sulfúrico se produce a partir de SO_3**

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

En la producción comercial de ácido sulfúrico se utiliza el catalizador $V_2O_5(s)$ para acelerar la conversión de SO_2 en SO_3.

Para un conjunto de condiciones de reacción dadas, las cantidades de equilibrio de SO_2, O_2 y SO_3 tienen valores fijos. Esto se cumple si la reacción se lleva a cabo como reacción homogénea lenta, como reacción catalizada en fase gaseosa o como reacción heterogénea sobre la superficie de un catalizador. Dicho de otra manera, la presencia del catalizador no modifica el valor numérico de la constante de equilibrio.

Tenemos ahora que hacer compatibles dos ideas sobre los catalizadores, una expuesta en el capítulo anterior y otra procedente de esta discusión.

- La función de un catalizador es la sustitución del mecanismo de una reacción por otro con una energía de activación menor.
- Un catalizador no modifica la situación de equilibrio en una reacción reversible.

Consideradas conjuntamente, estas dos afirmaciones deben significar que una situación de equilibrio es *independiente* del mecanismo de la reacción. Así que, aunque hemos descrito el equilibrio en términos de dos reacciones opuestas que transcurren a la misma velocidad, no tenemos que preocuparnos de la cinética de las reacciones químicas cuando estamos trabajando con el concepto de equilibrio. Esta observación es otro indicio más del carácter termodinámico de la constante de equilibrio, como veremos más ampliamente en el Capítulo 20.

16.7 Cálculos de equilibrios. Ejemplos ilustrativos

Estamos ahora preparados para abordar el problema de describir en términos cuantitativos la situación de equilibrio en una reacción reversible. Parte del enfoque utilizado puede tener una apariencia extraña a primera vista por sus contenidos de álgebra. Pero mientras se adapta a esta nueva "apariencia" no pierda de vista que continuamos utilizando conceptos importantes y ya familiares como, por ejemplo, masas molares, molaridades y factores estequiométricos procedentes de la ecuación ajustada.

Los cinco ejemplos numéricos que veremos a continuación aplican los principios generales del equilibrio ya descritos en el capítulo. Los cuatro primeros se refieren a gases y el quinto se ocupa del equilibrio en una disolución acuosa. El estudio de los equilibrios en disolución acuosa es el tema principal de los siguientes tres capítulos. Todos los ejemplos incluyen una sección breve denominada "comentarios", impresa sobre un fondo coloreado. Considere esta colección de "comentarios" como la metodología básica de los cálculos de equilibrios. Puede que desee volver sobre estos comentarios de vez en cuando al estudiar capítulos posteriores.

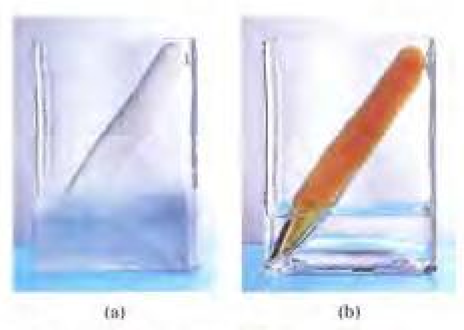
El Ejemplo 16.9 es relativamente sencillo. Explica cómo determinar la constante de equilibrio de una reacción cuando se conocen las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos.



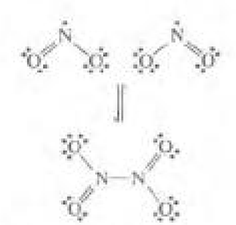
Película sobre el dióxido de nitrógeno y el tetróxido de dinitrógeno

EJEMPLO 16.9

Determinación del valor de K_c a partir de las cantidades de sustancia en el equilibrio. El tetróxido de dinitrógeno, $N_2O_4(l)$, es un componente importante de los combustibles de cohetes, utilizado por ejemplo, como oxidante de la hidracina líquida en el cohete Titán. A 25 °C, el N_2O_4 es un gas incoloro, que se disocia parcialmente en NO_2, un gas marrón rojizo. El color de una mezcla en equilibrio de estos dos gases depende de sus proporciones relativas, que a su vez dependen de la temperatura (*véase* la Figura 16.8).



▲ FIGURA 16.8 **El equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$**
(**a**) A las temperaturas del hielo seco el N_2O_4 existe como sólido. El gas en equilibrio con el sólido es en su mayor parte N_2O_4 incoloro con trazas del gas marrón NO_2. (**b**) Cuando se calienta a temperatura ambiente o superior, el N_2O_4 funde y se evapora. La proporción de $NO_2(g)$ en el equilibrio aumenta con respecto a la existente a temperatura baja y la mezcla en equilibrio de $N_2O_4(g)$ y $NO_2(g)$ tiene un color marrón rojizo.



▲ **Estructuras de Lewis de N_2O_4 y $NO_2(g)$**
El dióxido de nitrógeno es un radical libre que se combina según una reacción exotérmica dando tetróxido de dinitrógeno.

El equilibrio se establece según la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 25 °C. Las cantidades que hay de los dos gases en un recipiente de 3,00 L son 7,64 g de N_2O_4 y 1,56 g de NO_2. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

Solución

Tanto para el N_2O_4 como para el NO_2 necesitamos las conversiones g ⟶ mol ⟶ mol/L.

$$[N_2O_4] = \frac{7{,}64 \text{ g } N_2O_4 \times \dfrac{1 \text{ mol } N_2O_4}{92{,}01 \text{ g } N_2O_4}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}0277 \text{ M}$$

$$[NO_2] = \frac{1{,}56 \text{ g } NO_2 \times \dfrac{1 \text{ mol } NO_2}{46{,}01 \text{ g } NO_2}}{3{,}00 \text{ L}} = 0{,}0113 \text{ M}$$

Ahora se puede escribir la expresión de K_c y sustituir en ella los valores de las concentraciones de equilibrio.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0{,}0113)^2}{(0{,}0277)} = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

Ejemplo práctico A: Se establece el equilibrio para la reacción $2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + S_2(g)$, encontrándose que, a 1405 K y en un matraz de 3,00 L, hay 0,11 mol de $S_2(g)$, 0,22 mol de $H_2(g)$ y 2,78 mol de $H_2S(g)$. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

Ejemplo práctico B: En el equilibrio a 25 °C para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$, $K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$. Si $[NO_2] = 0{,}0236$ M en un matraz de 2,26 L, ¿cuántos gramos de N_2O_4 hay también presentes?

Comentarios

1. Las cantidades de sustancias en una expresión de la constante de equilibrio K_c son *concentraciones* de equilibrio expresadas en *moles por litro*, no simplemente cantidades de equilibrio expresadas en moles o masas expresadas en gramos. Le resultará útil organizar todos los datos de equilibrio y darle a cada uno el nombre adecuado.

El Ejemplo 16.10 es algo más complicado que el Ejemplo 16.9. Seguimos interesados en determinar la constante de equilibrio de una reacción, pero no tenemos el mismo tipo de información del Ejemplo 16.9. Se nos dan las concentraciones *iniciales* de los reactivos y productos, pero sólo la concentración de equilibrio de una sustancia. En este caso se necesita un poco de álgebra y hacer cálculos para cada reactivo. Introduciremos una tabla para anotar las concentraciones cambiantes de reactivos y productos a la que algunos denominan una **tabla ICE**. En ella se anotan las *concentraciones* **I***niciales*, los **C***ambios* y las *concentraciones de* **E***quilibrio* de todas las especies. Es un instrumento muy útil que utilizaremos en los tres capítulos siguientes.

EJEMPLO 16.10

Determinación del valor de K_p a partir de las cantidades de sustancia iniciales y de equilibrio. Relación entre K_c y K_p. El equilibrio entre $SO_2(g)$, $O_2(g)$ y $SO_3(g)$ es importante en la producción de ácido sulfúrico. Cuando se introduce una muestra de 0,0200 mol de SO_3 en un recipiente de 1,52 L a 900 K en el que se ha hecho el vacío, se encuentra que en el equilibrio hay presentes 0,0142 mol de SO_3. ¿Cuál es el valor de K_p para la disociación de $SO_3(g)$ a 900 K?

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p = ?$$

Solución

Determinemos primero K_c y calculemos K_p utilizando la Ecuación (16.12). En la siguiente tabla de datos ICE la clave es el *cambio* en la cantidad de SO_3: al pasar de 0,0200 mol de SO_3 a 0,0142 mol de SO_3, se disocian 0,0058 mol de SO_3. Utilizamos el signo *menos* (−0,0058 mol) para indicar que al establecerse el equilibrio se consume esta cantidad de SO_3. En la fila de "cam-

bios" debemos relacionar los cambios en las cantidades de SO_2 y O_2 con el cambio en la cantidad de SO_3. Para ello utilizamos los coeficientes estequiométricos de la ecuación ajustada: 2, 2 y 1. Es decir, se producen *dos* moles de SO_2 y *un* mol de O_2 por cada *dos* moles de SO_3 que se disocian.

Reacción:	**$2\,SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2\,SO_2(g)$**	+	**$O_2(g)$**
cantidades iniciales:	0,0200 mol		0,00 mol		0,00 mol
cambios:	−0,0058 mol		+0,0058 mol		+0,0029 mol
cantidades equil:	0,0142 mol		0,0058 mol		0,0029 mol
concentraciones equil:	$[SO_3] = 0,0142\ mol/1,52\ L = 9,34 \times 10^{-3}\ M$		$[SO_2] = 0,0058\ mol/1,52\ L = 3,8 \times 10^{-3}\ M$		$[O_2] = 0,0029\ mol/1,52\ L = 1,9 \times 10^{-3}\ M$

$$K_c = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{(3,8 \times 10^{-3})^2(1,9 \times 10^{-3})}{(9,34 \times 10^{-3})^2} = 3,1 \times 10^{-4}$$

$$K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n_{gas}} = 3,1 \times 10^{-4}\,(0,0821 \times 900)^{(2+1)-2}$$

$$= 3,1 \times 10^{-4}\,(0,0821 \times 900)^1 = 2,3 \times 10^{-2}$$

Ejemplo práctico A: Un recipiente de 5,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, se llena con 1,86 mol de NOBr. Después de alcanzarse el equilibrio a 25 °C, se encuentra que hay 0,082 mol de Br_2. Determine K_c y K_p para la reacción $2\,NOBr(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Br_2(g)$.

Ejemplo práctico B: Se introducen en un matraz de 1,52 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 0,100 mol de SO_2 y 0,100 mol de O_2 a 900 K. Cuando se alcanza el equilibrio, se encuentra que hay 0,0916 mol de SO_3. Utilice estos datos para determinar K_p para la reacción $2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g)$.

Comentarios

2. La ecuación química de una reacción reversible sirve *tanto* para establecer la forma de la expresión de la constante de equilibrio *como* para proporcionar factores de conversión (factores estequiométricos) que relacionen las cantidades de equilibrio de una de las especies con las de las otras.

3. Para los equilibrios entre gases se pueden utilizar indistintamente K_c o K_p. En general, es más fácil trabajar con K_c si los datos suministrados incluyen cantidades de sustancias y volúmenes, y con K_p si los datos se dan como presiones parciales. Tanto si se trabaja con K_c o K_p o con la relación entre ambas, las expresiones deben basarse siempre en la ecuación química que se da y no en la que haya podido utilizarse en otras situaciones.

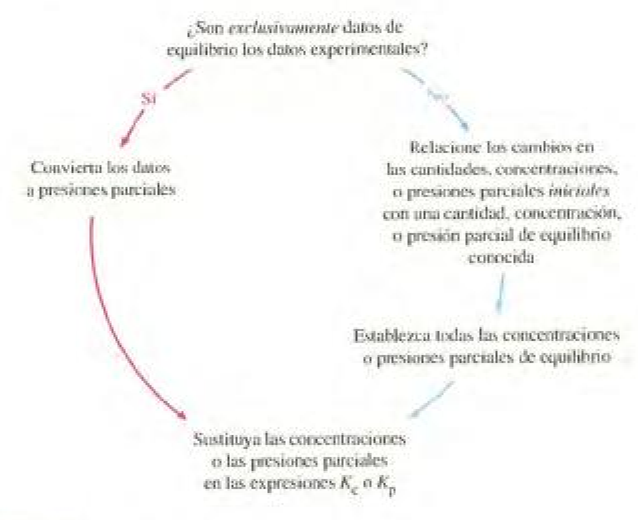
En la Figura 16.9 se resumen los métodos utilizados en los Ejemplos 16.9 y 16.10. El Ejemplo 16.11 demuestra que frecuentemente podemos obtener bastante información sobre un sistema en equilibrio, a partir de solamente la constante de equilibrio y la ecuación de la reacción.

EJEMPLO 16.11

Determinación de las presiones parciales y de la presión total de equilibrio a partir de un valor de K_p. El hidrógeno sulfuro de amonio, $NH_4HS(s)$, utilizado en el revelado de fotografías, es inestable y se descompone a temperatura ambiente.

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \qquad K_p(atm) = 0,108 \text{ a } 25\text{ °C}$$

Se introduce una muestra de $NH_4HS(s)$ en un recipiente a 25 °C, en el que se ha hecho el vacío. ¿Cuál es la presión total del gas en el equilibrio?



▲ FIGURA 16.9
Determinación de K_c o K_p a partir de datos experimentales.

Solución

K_p para esta reacción es el producto de las presiones parciales de equilibrio de $NH_3(g)$ y $H_2S(g)$, expresadas en atmósferas. (No hay término para el NH_4HS porque es un sólido). Además, como estos gases se producen en cantidades equimolares, $P_{NH_3} = P_{H_2S}$. Calculemos primero P_{NH_3} y después P_{tot}.

$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S}) = (P_{NH_3})(P_{NH_3}) = (P_{NH_3})^2 = 0{,}108$$

$$P_{NH_3} = \sqrt{0{,}108} = 0{,}329 \text{ atm} \qquad P_{H_2S} = P_{NH_3} = 0{,}329 \text{ atm}$$

$$P_{tot} = P_{NH_3} + P_{H_2S} = 0{,}329 \text{ atm} + 0{,}329 \text{ atm} = 0{,}658 \text{ atm}$$

Ejemplo práctico A: El hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato de sodio) se descompone a temperaturas altas cuando este compuesto se utiliza en la cocción de alimentos en hornos y es una de las fuentes de $CO_2(g)$.

$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad K_p(\text{atm}) = 0{,}231 \text{ a } 100\ {}^\circ C$$

¿Cuál es la presión parcial del $CO_2(g)$ cuando este equilibrio se alcanza comenzando con $NaHCO_3(s)$?

Ejemplo práctico B: Si se añade suficiente $NH_3(g)$ al recipiente del Ejemplo 16.11 para elevar la presión parcial hasta un valor de 0,500 atm en el equilibrio, ¿cuál será la presión *total* del gas cuando se restablezca el equilibrio?

Comentarios

4. Cuando utilice las expresiones de K_p, busque relaciones entre las presiones parciales de los reactivos. Si necesita establecer la relación entre la presión total y las presiones parciales de los reactivos, debe ser capaz de hacerlo con algunas ecuaciones introducidas en el Capítulo 6 (por ejemplo, las Ecuaciones 6.15, 6.16 y 6.17).

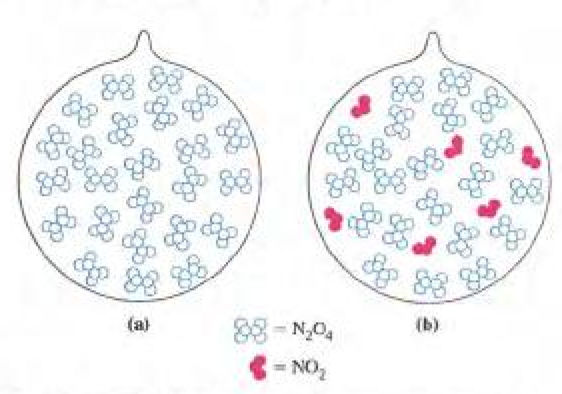
El Ejemplo 16.12 utiliza de nuevo el formato ICE introducido en el Ejemplo 16.10, pero con una variación. Esta vez *conocemos* el valor de la constante de equilibrio pero *no* te-

nemos ninguna información acerca de las cantidades de los reactivos o los productos en el equilibrio. Esto significa que no sabemos cuanto cambiarán los valores iniciales. Por ello utilizaremos una "x" en esta parte de la tabla. El planteamiento será bastante algebraico; de hecho, debemos resolver una ecuación de segundo grado para obtener la solución.

EJEMPLO 16.12

Cálculo de las concentraciones de equilibrio a partir de las condiciones iniciales. Se deja que una muestra de 0,0240 mol de $N_2O_4(g)$ alcance el equilibrio con $NO_2(g)$ en un matraz de 0,372 L a 25 °C. Calcule la cantidad de N_2O_4 presente en el equilibrio (Figura 16.10).

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3} \text{ a } 25\ °C$$



▲ **FIGURA 16.10 Equilibrio en la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 25 °C. Ilustración del Ejemplo 16.12**
Cada una de las "moléculas" mostradas representa 0,001 mol. **(a)** Inicialmente la ampolla contiene 0,024 mol de N_2O_4, representados por 24 "moléculas". **(b)** Al alcanzarse el equilibrio se han disociado algunas moléculas de N_2O_4 dando NO_2. Las 21 "moléculas" de N_2O_4 y las 6 de NO_2 corresponden a 0,021 mol de N_2O_4 y 0,006 mol de NO_2 en equilibrio.

Solución

Necesitamos determinar la cantidad de N_2O_4 que se disocia al establecerse el equilibrio. Introducimos por primera vez una incógnita algebraica, x. Suponga que hacemos x = número de moles de N_2O_4 que se disocian. En la siguiente tabla ICE introducimos el valor $-x$ en la fila de "cambios". La cantidad de NO_2 producida es $+2x$ porque el coeficiente estequiométrico del NO_2 es 2 y el del N_2O_4 es *1*.

Reacción:	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\,NO_2(g)$
cantidades iniciales:	0,0240 mol		0,00 mol
cambios:	$-x$ mol		$+2x$ mol
cantidades equil:	$(0{,}0240 - x)$ mol		$2x$ mol
concentraciones equil:	$[N_2O_4] = (0{,}0240 - x\text{ mol})/0{,}372\text{ L}$		$[NO_2] = 2x\text{ mol}/0{,}372\text{ L}$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\dfrac{2x}{0{,}372}\right)^2}{\left(\dfrac{0{,}0240 - x}{0{,}372}\right)} = \frac{4x^2}{0{,}372\,(0{,}0240 - x)} = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

$$4x^2 = 4{,}12 \times 10^{-5} - (1{,}71 \times 10^{-3})x$$

$$x^2 + (4{,}28 \times 10^{-4})x - 1{,}03 \times 10^{-5} = 0$$

▶ Las ecuaciones de segundo grado se ven en el Apéndice A.

► El símbolo ± significa que hay dos soluciones posibles. En este problema x debe ser *positiva* y menor de 0,0240.

$$x = \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4{,}28 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1{,}03 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(1{,}83 \times 10^{-7}) + 4{,}12 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm \sqrt{4{,}14 \times 10^{-5}}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} \pm 6{,}43 \times 10^{-3}}{2}$$

$$= \frac{-4{,}28 \times 10^{-4} + 6{,}43 \times 10^{-3}}{2} = \frac{6{,}00 \times 10^{-3}}{2}$$

$$= 3{,}00 \times 10^{-3} \text{ mol } N_2O_4$$

La cantidad de N_2O_4 en el equilibrio es $(0{,}0240 - x) = (0{,}0240 - 0{,}0030) = 0{,}0210$ mol N_2O_4.

Ejemplo práctico A: Si se introducen 0,150 mol de $H_2(g)$ y 0,200 mol de $I_2(g)$ en un matraz de 15,0 L a 445 °C y se deja que alcancen el equilibrio, ¿cuántos moles de IH(g) habrá?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 50{,}2 \text{ a } 445\ °C$$

Ejemplo práctico B: Suponga que la mezcla en equilibrio del Ejemplo 16.12 se transfiere a un matraz de 10,0 L. **(a)** ¿aumentará o disminuirá la cantidad del N_2O_4 en el equilibrio? Razone su respuesta. **(b)** Calcule el número de moles de N_2O_4 en el nuevo equilibrio.

Comentarios

5. Cuando necesite introducir una incógnita x en un cálculo de equilibrio, siga los siguientes pasos

- introduzca x en el esquema ICE en la fila de "cambios";
- decida qué cambio es llamado x, la cantidad consumida de un reactivo o la formada de un producto. Generalmente se elige la especie que tiene el coeficiente estequiométrico más pequeño en la ecuación química ajustada;
- utilice factores estequiométricos para relacionar los otros cambios con x, es decir, $2x$, $3x$,...);
- considere las cantidades de equilibrio = cantidades iniciales + "cambios". (Si ha asignado correctamente los signos a los cambios, las cantidades de equilibrio también serán correctas.)
- Después de sustituir en la expresión de la constante de equilibrio suele obtenerse una ecuación de segundo grado en x y a veces se obtiene una ecuación de grado superior. En el Apéndice A.3 se indica un método directo para resolver estas últimas.

Determine el sentido del cambio neto comparando Q_c (o Q_p) y K_c (o K_p)

↓

Represente por x el cambio necesario para alcanzar el equilibrio de una cantidad, concentración, o presión parcial de un reactivo o producto

↓

Relacione los cambios en cantidades, concentraciones, o presiones parciales de otros reactivos o productos con el elegido como x

↓

Exprese las cantidades, concentraciones o presiones parciales de equilibrio en función de x

[Introduzca estos datos en una tabla ICE]

↓

Sustituya las concentraciones o presiones parciales de equilibrio en la expresión de K_c o K_p; obtenga el valor de x; sustituya este valor en las ecuaciones donde aparezca x y obtenga las magnitudes deseadas.

▲ **FIGURA 16.11 Determinación de las concentraciones y presiones parciales de equilibrio.**

Nuestro último ejemplo es similar al anterior, pero con una pequeña complicación: inicialmente no sabemos si el cambio neto al establecerse el equilibrio transcurre hacia la derecha o hacia la izquierda. Podemos saberlo utilizando el cociente de reacción, Q_c y procediendo como se indica en la Figura 16.11. Además, como los reactivos y productos están disueltos, podemos trabajar exclusivamente con concentraciones para formular la expresión de K_c.

EJEMPLO 16.13

Utilización del cociente de reacción, Q_c, en un cálculo de equilibrio. Se añade plata sólida a una disolución con las siguientes concentraciones iniciales: $[Ag^+] = 0{,}200$ M, $[Fe^{2+}] = 0{,}100$ M, y $[Fe^{3+}] = 0{,}300$ M. Tiene lugar la siguiente reacción reversible.

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \qquad K_c = 2{,}98$$

¿Cuáles son las concentraciones de los iones cuando se establece el equilibrio?

Solución

Como todos los reactivos y productos están presentes inicialmente, podemos utilizar el cociente de reacción Q_c para determinar el sentido en el que tiene lugar el cambio neto.

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{0{,}300}{(0{,}200)(0{,}100)} = 15{,}0$$

Como Q_c (15,0) es mayor que K_c (2,98), el cambio neto debe tener lugar en el sentido de la reacción inversa, *hacia la izquierda*. Llamemos x al cambio en la molaridad de Fe^{3+}. Como el cambio neto tiene lugar *hacia la izquierda*, consideramos positivos los cambios de las especies del lado izquierdo de la ecuación y negativos los del lado derecho. Los datos necesarios están en la siguiente tabla.

Reacción:	$Ag^+(aq)$	+ $Fe^{2+}(aq)$	$\rightleftharpoons$ $Ag(s) + Fe^{3+}(aq)$
concentraciones iniciales:	0,0200 M	0,100 M	0,300 M
cambios:	$+x$ M	$+x$ M	$-x$ M
concentraciones equil:	$(0{,}0200 + x)$ M	$(0{,}100 + x)$ M	$(0{,}300 - x)$ M

$$K_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0{,}300 - x)}{(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)} = 2{,}98$$

Esta ecuación que se resuelve en el Apéndice A.3, es una ecuación de segundo grado con la solución aceptable $x = 0{,}11$. Para obtener las concentraciones de equilibrio, sustituimos el valor de x en los términos de la tabla de datos.

$$[Ag^+]_{equil} = 0{,}200 + 0{,}11 = 0{,}31\ M$$
$$[Fe^{2+}]_{equil} = 0{,}100 + 0{,}11 = 0{,}21\ M$$
$$[Fe^{3+}]_{equil} = 0{,}300 - 0{,}11 = 0{,}19\ M$$

Comprobación de resultados: Si se han hecho correctamente los cálculos, deberíamos obtener un valor muy parecido al de K_c cuando se sustituyen las concentraciones de equilibrio *calculadas* en el cociente de reacción, Q_c. Hagámoslo.

$$Q_c = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+][Fe^{2+}]} = \frac{(0{,}19)}{(0{,}31)(0{,}21)} = 2{,}9 \qquad (K_c = 2{,}98)$$

Ejemplo práctico A: Se añade un exceso de Ag(s) a una disolución 1,20 M de Fe^{3+}. Sabiendo que

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(aq) \qquad K_c = 2{,}98$$

¿cuáles son las concentraciones de equilibrio de las especies en disolución?

Ejemplo práctico B: Se prepara una disolución con $[V^{3+}] = [Cr^{2+}] = 0{,}0100$ M y $[V^{2+}] = [Cr^{3+}] = 0{,}150$ M. Tiene lugar la siguiente reacción:

$$V^{3+}(aq) + Cr^{2+}(aq) \rightleftharpoons V^{2+}(aq) + Cr^{3+}(aq) \qquad K_c = 7{,}2 \times 10^2$$

¿Cuáles son las concentraciones de los iones cuando se establece el equilibrio?

(*Sugerencia:* se puede simplificar mucho el álgebra extrayendo la raíz cuadrada en ambos miembros de la ecuación en el momento adecuado.)

RECUERDE ▶
que si una o más sustancias que aparecen en Q_c (o Q_p) no están presentes inicialmente, debe ocurrir un cambio neto de modo que se produzca alguna cantidad de esa o esas sustancias. Sólo hace falta comparar Q_c (o Q_p) con K_c (o K_p) si inicialmente están presentes *todas* las sustancias que aparecen en las expresiones.

Comentarios

6. A veces, para determinar el sentido del cambio neto, es útil comparar el cociente de reacción, Q_c (o Q_p), con la constante de equilibrio, K_c (o K_p).

7. En muchos cálculos de equilibrio, frecuentemente en los de disoluciones acuosas, se puede trabajar con molaridades directamente, sin tener que trabajar con moles de reactivos y volúmenes de la disolución.

8. Cuando sea posible, compruebe su cálculo, por ejemplo sustituyendo las concentraciones de equilibrio *calculadas* en el cociente de reacción, Q_c (o Q_p), para ver si su valor es parecido al de K_c (o K_p).

Atención a...

El ciclo del nitrógeno y la síntesis de compuestos nitrogenados



▲ Utilización del amoniaco líquido como fertilizante por inyección directa en el terreno.

El nitrógeno es un elemento esencial en los seres vivos y en la industria. La atmósfera contiene una gran cantidad de nitrógeno elemental, pero los organismos no pueden utilizar el nitrógeno en esta forma, sino que necesitan ciertos compuestos que contienen nitrógeno. La conversión del nitrógeno elemental atmosférico en compuestos nitrogenados se denomina *fijación del nitrógeno*. En la naturaleza esta conversión sólo la llevan a cabo cierto tipo de bacterias. La fijación del nitrógeno es parte del ciclo del nitrógeno, recorrido del nitrógeno a través del medio ambiente y una diversidad de seres vivos para volver al medio ambiente. La Figura 16.12 muestra una versión simplificada del ciclo del nitrógeno y describe cómo se fija el nitrógeno elemental de la atmósfera, cómo se incorpora a las plantas, animales y suelos, y cómo vuelve de nuevo a la atmósfera. Los números entre paréntesis se refieren a las partes del ciclo que se describen a continuación.

Algunas plantas leguminosas, como las alubias, los guisantes y la alfalfa, tienen bacterias viviendo sobre sus raíces, que convierten el nitrógeno elemental del aire en los compuestos utilizados para sintetizar proteínas de las plantas (1). Las plantas también convierten los nitratos del suelo en proteínas (5). Los animales obtienen el nitrógeno que utilizan para sintetizar sus propias proteínas al alimentarse de las plantas y/o de otros animales (2). Al pudrirse las proteínas de plantas y animales se produce amoníaco (3). A través de una serie de acciones bacterianas el amoníaco se transforma en nitritos y nitratos (4). Las bacterias desnitrificantes descomponen los nitritos y nitratos devolviendo a la atmósfera N_2O y N_2 y completándose el ciclo (6). Durante las tormentas eléctricas se transforma un poco de nitrógeno atmosférico en nitratos (1a).

Las reacciones químicas reversibles juegan un papel importante en el ciclo del nitrógeno. Un ejemplo es la reacción entre $N_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar NO(g).

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

$$K_p = 4{,}7 \times 10^{-31} \text{ a } 298\text{ K}$$

$$= 1{,}3 \times 10^{-4} \text{ a } 1800\text{ K}$$

La reacción no tiene lugar de modo apreciable a 298 K, pero la situación es un poco distinta a 1800 K. Una mezcla de $N_2(g)$ y $O_2(g)$

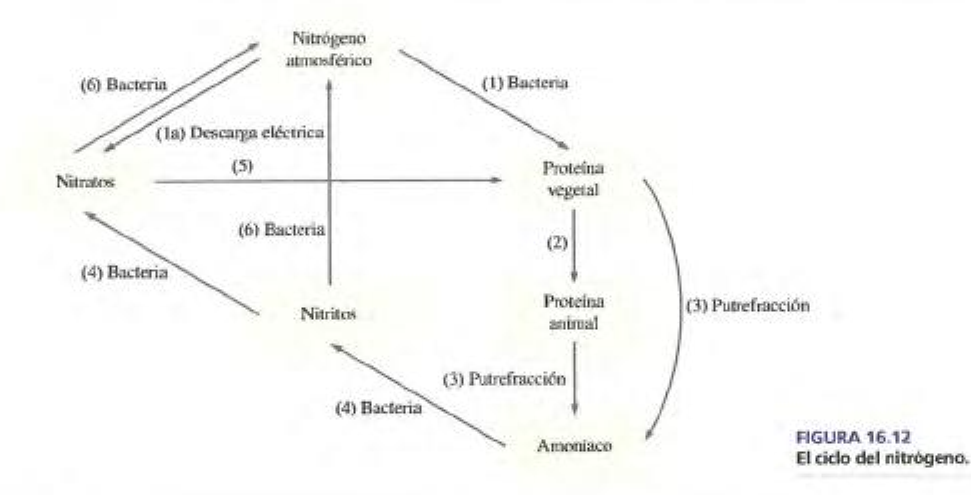


FIGURA 16.12
El ciclo del nitrógeno.



▲ En las tormentas eléctricas se combinan $N_2(g)$ y $O_2(g)$ produciéndose pequeñas cantidades de NO(g) según una reacción química reversible.

en equilibrio a 1800 K contiene aproximadamente de 1 a 2 por ciento de NO(g). El NO(g) se introduce en el ciclo del nitrógeno por medio de esta reacción a alta temperatura que tiene lugar de forma *natural* en las descargas eléctricas de las tormentas y de forma *artificial* en los procesos de combustión a alta temperatura, como el de los motores de combustión interna. Otras reacciones hacen que se forme $HNO_3(aq)$ en las tormentas con lluvia y que se introduzcan nitratos en el suelo.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

El amoníaco es un producto químico muy importante. Su síntesis se lleva a cabo según la siguiente reacción:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$
$$\Delta H^\circ = -92{,}22\text{ kJ} \qquad K_p = 6{,}2 \times 10^5 \text{ a } 298\text{ K}$$

Como las bacterias del suelo pueden convertir el amoníaco en nitritos y nitratos, una de las aplicaciones del NH_3 es como fertilizante que se introduce directamente en el terreno. Además, el NH_3 se utiliza para producir otros compuestos nitrogenados, como urea, hidracina, sulfato de amonio, nitrato de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio e hidrógeno fosfato de amonio. Varios de estos compuestos se usan como fertilizantes y otros en la obtención de explosivos, fármacos y plásticos. Se está fijando tanto nitrógeno de modo artificial que se está acumulando en el medio ambiente nitrógeno fijado a una velocidad mayor que aquella con la que vuelve a la atmósfera. Esto causa problemas medioambientales como la acumulación de nitratos en las aguas superficiales.

Como se describe en la Sección 8.2, la síntesis comercial del amoníaco se basa en el proceso Haber-Bosch. Consideremos este proceso de nuevo desde el punto de vista cinético y de equilibrio químico. En la reacción de síntesis se forman dos moles de productos gaseosos por cada cuatro moles de reactivos gaseosos. La producción de NH_3 en equilibrio está favorecida realizando la reacción a presiones altas. Como la reacción directa es exotérmica, el rendimiento de NH_3 en equilibrio es mayor a temperaturas bajas. Por tanto, las condiciones óptimas para la producción de NH_3 son *presiones altas* y *temperaturas bajas*. Sin embargo, estas condiciones "óptimas" no tienen en cuenta la velocidad de reacción. Aunque la producción de NH_3 en equilibrio está favorecida a bajas temperaturas, el equilibrio se alcanza tan lentamente que la síntesis a estas temperaturas no es factible. Para acelerar la reacción se puede subir la temperatura, aunque esto haga disminuir la concentración de NH_3 de equilibrio. También se puede utilizar un catalizador. Las condiciones usuales de operación en la industria son una temperatura de aproximadamente 550 °C, presiones en el intervalo de 150 a 350 atm y un catalizador, generalmente hierro en presencia de Al_2O_3, MgO, CaO, y K_2O. La Figura 16.13 muestra la gran diferencia entre las condiciones óptimas teóricas y las condiciones de operación reales.

Otra característica esencial del método de Haber-Bosch es la extracción del NH_3 según se forma. Esto se hace licuando el $NH_3(g)$ (recuerde la Figura 8.4). De hecho, no hace falta que la mezcla alcance el equilibrio y de esta forma se alcanza una conversión del 100 por ciento de N_2 y H_2 en NH_3.

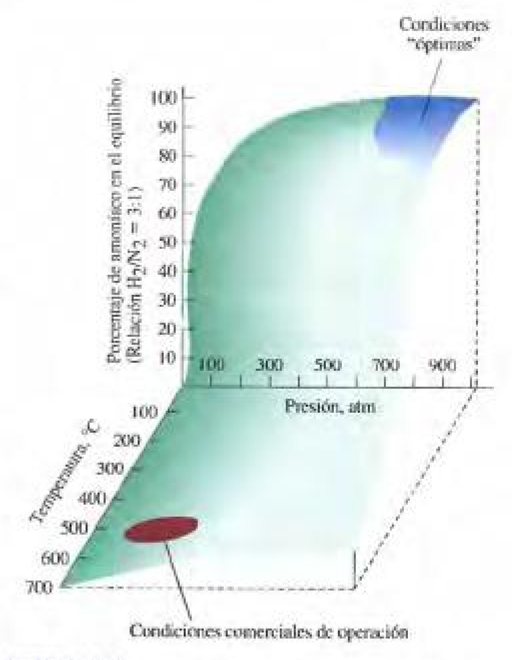


FIGURA 16.13
Conversión de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ en $NH_3(g)$ en equilibrio en función de la temperatura y la presión.

Resumen

Una reacción reversible alcanza un punto en el que las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan. Esta situación de equilibrio dinámico se describe por medio de la expresión de la constante de equilibrio. En un caso, K_c, la situación de equilibrio se expresa por medio de concentraciones. En otro, K_p, se utilizan las presiones parciales de los gases. La forma de la expresión de la constante de equilibrio se establece a partir de la ecuación química ajustada. Su valor numérico se determina experimentalmente. Otras conceptos del capítulo tratan del efecto en K_c o K_p de las siguientes situaciones:

- la presencia de sólido o líquidos puros;
- la inversión de una ecuación química;
- la multiplicación de una ecuación química por un factor;
- la combinación de varias ecuaciones para dar una ecuación química neta.

El principio de Le Châtelier se utiliza para hacer predicciones cualitativas de los efectos de las distintas variables sobre la situación de equilibrio. Este principio describe cómo se modifica la situación de equilibrio, o como se "desplaza", siempre que se altera un equilibrio por adición o eliminación de reactivos o por cambios en el volumen de reacción, la presión externa o la temperatura. Los catalizadores, al acelerar de igual manera la reacción directa y la inversa, no afectan la situación de equilibrio.

Otra predicción cualitativa se refiere al sentido del cambio neto que conduce al equilibrio. La predicción puede hacerse con una razón de concentraciones o presiones parciales iniciales, formada de modo similar a K_c o K_p y denominada cociente de reacción, Q_c o Q_p.

Para cálculos cuantitativos de equilibrio, se necesitan algunos principios básicos y técnicas algebraicas que se describen en la última sección del capítulo.

Ejemplos de recapitulación

La principal fuente del gas hidrógeno para la fabricación de amoníaco es esta reacción de reformado del metano a alta temperatura.

$$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g) \qquad (16.19)$$

Se dan también los siguientes datos.

(a) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
$\Delta H° = -40\text{ kJ};\ K_c = 1{,}4 \text{ a } 1000\text{ K}$

(b) $CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CH_4(g)$
$\Delta H° = -230\text{ kJ};\ K_c = 190 \text{ a } 1000\text{ K}$

Se deja que una mezcla formada por 1,00 mol de CH_4 y 1,00 mol de H_2O alcance el equilibrio, a 1000 K, en un matraz de 10,0 L. Calcule el número de moles de H_2 que hay en el equilibrio. ¿Mejoraría el rendimiento si se elevase la temperatura por encima de 1000 K?

En primer lugar, reunamos todos los datos necesarios para resolver el problema. Como se conocen las cantidades de sustancia y el volumen de reacción, se debe trabajar con la expresión de K_c. Sin embargo, como no se proporciona el valor de K_c para la reacción de interés, tenemos que obtener su valor a partir de otros datos. Para ello combinemos las dos ecuaciones para las que se proporcionan datos.

(a) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
$\Delta H = -40\text{ kJ} \quad K_c = 1{,}4$

(b) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$
$\Delta H = 230\text{ kJ} \quad K_c = 1/190$

Global: $CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g)$
$\Delta H = 190\text{ kJ} \quad K_c = 1{,}4/190 = 7{,}4 \times 10^{-3}$

A continuación escribimos una tabla ICE en la que x representa el número de moles de CH_4 consumidos al alcanzarse el equilibrio.

Reacción:	$CH_4(g)$	+	$2\,H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$ $CO_2(g)$	+ $4\,H_2(g)$
cantidades iniciales:	1,00 mol		1,00 mol	0,00 mol	0,00 mol
cambios:	$-x$ mol		$-2x$ mol	x mol	$4x$ mol
cantidades equil:	$(1{,}00 - x)$ mol		$(1{,}00 - 2x)$ mol	x mol	$4x$ mol
concentraciones equil, M:	$(1{,}00 - x)/10{,}0$		$(1{,}00 - 2x)/10{,}0$	$x/10{,}0$	$4x/10{,}0$

Ahora se escribe la expresión de K_c y se sustituyen las concentraciones.

$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]^4}{[CH_4][H_2O]^2}$$

$$= \frac{(x/10{,}0)(4x/10{,}0)^4}{[(1{,}00 - x)/10{,}0][(1{,}00 - 2x)/10{,}0]^2}$$

$$= \frac{x\,(4x)^4}{100(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2} = 7{,}4 \times 10^{-3}$$

Esta ecuación se simplifica a

$$256x^5 = 0{,}74\,[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2]$$

y finalmente a

$$256x^5 - 0{,}74\,[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2] = 0$$

Parece imposible resolver esta ecuación, pero no es así. Puede resolverse de forma bastante simple por el método de aproximaciones sucesivas. Esto se hace en el Apéndice A.3. El resultado es $x = 0{,}23$. El número de moles de H_2 en el equilibrio es $4x = 0{,}92$. Como la reacción es endotérmica ($\Delta H = 190$ kJ), la reacción directa está favorecida a temperaturas altas. El rendimiento de H_2 en el equilibrio aumentará si la temperatura se eleva por encima de 1000 K.

Términos clave

cociente de reacción, Q_c (16.5)
constante de equilibrio (16.2)
equilibrio (16.1)
expresión de la constante de equilibrio (16.2)
K_c (16.2)
K_p (16.3)
principio de Le Châtelier (16.6)
tabla ICE (16.7)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** K_p; **(b)** Q_c; **(c)** Δn_{gas}.

2 Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o fenómenos: **(a)** equilibrio dinámico; **(b)** sentido de un cambio neto; **(c)** principio de Le Châtelier; **(d)** efecto de un catalizador sobre el equilibrio.

3. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** reacción que transcurre por completo y reacción reversible; K_c y K_p; **(c)** cociente de reacción (Q) y expresión de la constante de equilibrio (K); **(d)** reacción homogénea y heterogénea.

4. Escriba expresiones de la constante de equilibrio, K_c, para las reacciones

(a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(b) $Zn(s) + 2\,Ag^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$
(c) $Mg(OH)_2(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons MgCO_3(s) + 2\,OH^-(aq)$

5. Escriba expresiones de la constante de equilibrio, K_p, para las reacciones

(a) $CS_2(g) + 4\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2\,H_2S(g)$
(b) $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2\,Ag(s) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$
(c) $2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

6. Escriba una expresión de la constante de equilibrio, K_c, para la formación de 1 mol de cada uno de los siguientes compuestos *gaseosos* a partir de sus elementos también en estado *gaseoso:* **(a)** N_2O; **(b)** HBr; **(c)** NH_3; **(d)** ClF_3; **(e)** NOF_2.

7. A partir de los siguientes valores de K_c:

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ $\quad K_c = 23{,}2$ a 600 K
$SO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ $\quad K_c = 56$ a 900 K
$2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + S_2(g)$ $\quad K_c = 2{,}3 \times 10^{-4}$ a 1405 K

determine los valores de K_c para las siguientes reacciones a las correspondientes temperaturas.

(a) $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$
(b) $2\,SO_3(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$
(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}\,S_2(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$

8. Determine K_c para la reacción

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(g) \rightleftharpoons NOBr(g)$$

a partir de la siguiente información a 298 K.

$2\,NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$ $\quad K_c = 2{,}1 \times 10^{30}$
$NO(g) + \frac{1}{2}\,Br_2(g) \rightleftharpoons NOBr(g)$ $\quad K_c = 1{,}4$

9. En la reacción reversible $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$, una mezcla contiene inicialmente 2 mol de H_2 y 1 mol de I_2. ¿Cuál de las siguientes cantidades es la cantidad de IH esperada en el equilibrio? Justifique su respuesta. **(a)** 1 mol; **(b)** 2 mol; **(c)** más de 2 mol pero menos de 4 mol; **(d)** menos de 2 mol.

10. Se establece el equilibrio en la reacción reversible $2\,A + B \rightleftharpoons 2\,C$. Las concentraciones de equilibrio son $[A] = 0{,}55$ M, $[B] = 0{,}33$ M, $[C] = 0{,}43$ M. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

11. Se deja que una muestra de 0,0040 mol de $S_2(g)$ se disocie en un matraz de 0,500 L a 1000 K. Cuando se alcanza el equilibrio hay $2{,}0 \times 10^{-11}$ mol de $S(g)$ presentes. ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción $S_2(g) \rightleftharpoons 2\,S(g)$?

12. Se mantiene en un matraz de 2,05 L una mezcla de los gases SO_2, SO_3 y O_2 en equilibrio a una temperatura a la que $K_c = 35{,}5$ para la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

(a) Si el número de moles de SO_2 y SO_3 en el matraz es el mismo, ¿cuántos moles de O_2 hay?
(b) Si el número de moles de SO_3 en el matraz es el doble del número de moles de SO_2, ¿cuántos moles de O_2 hay?

13. Determine los valores numéricos de K_p para las reacciones **(a)**, **(b)** y **(c)** en la Cuestión de repaso 7.

14. Para la reacción $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + O_2(g)$, $K_c = 1{,}8 \times 10^{-6}$ a 184 °C. ¿Cuál es el valor de K_p a 184 °C para esta reacción?

$$NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$$

15. Una mezcla en equilibrio a 1000 K contiene 0,276 mol de H_2, 0,276 mol de CO_2, 0,224 mol de CO y 0,224 mol de H_2O.

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

(a) Demuestre que para esta reacción K_c es independiente del volumen de la reacción, V.
(b) Determine los valores de K_c y K_p.

16. Dos cloruros de fósforo frecuentes, PCl_3 y PCl_5, ambos importantes en la producción de otros compuestos de fósforo, coexisten en equilibrio según la reacción

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

Una mezcla en equilibrio a 250 °C en un matraz de 2,50 L contiene 0,105 g de PCl_5, 0,220 g de PCl_3 y 2,12 g de Cl_2. ¿Cuáles son los valores de **(a)** K_c y **(b)** K_p para esta reacción a 250 °C?

17. Cuando se introducen en un matraz en el que se ha hecho el vacío 1,00 mol de $I_2(g)$ a 1200 °C, el 5 por ciento de las moléculas de I_2 se disocian en átomos de yodo. Para la reacción $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$ a 1200 °C, ¿cuáles son los valores de **(a)** K_c y **(b)** K_p?

18. Se introducen simultáneamente en un matraz de 1,90 L 0,455 mol de SO_2, 0,183 mol de O_2 y 0,568 mol de SO_3, a 1000 K.
(a) ¿Está esta mezcla en equilibrio?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido debe ocurrir el cambio neto?
$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \quad K_c = 2{,}8 \times 10^2$ a 1000 K

19. ¿Qué efecto tiene un aumento del volumen del sistema sobre la situación de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones?
(a) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
(b) $Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2O(g)$
(c) $4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \rightleftharpoons 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$

20. ¿Para cuál de las siguientes reacciones esperaría que la reacción directa transcurriese en mayor extensión al aumentar la temperatura? Razone su respuesta.
(a) $NO(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H° = -90{,}2$ kJ
(b) $SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H° = +98{,}9$ kJ
(c) $N_2H_4(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2\,H_2(g) \quad \Delta H° = -95{,}4$ kJ
(d) $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g) \quad \Delta H° = +108{,}3$ kJ

21. El proceso Deacon permite obtener gas cloro a partir de cloruro de hidrógeno y se utiliza cuando se dispone de HCl como subproducto de otros procesos químicos.

$$4\,HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2(g) \quad \Delta H° = -114 \text{ kJ}$$

Se deja que una mezcla de HCl, O_2, H_2O y Cl_2 alcance el equilibrio a 400 °C. ¿Cuál es el efecto sobre la cantidad de $Cl_2(g)$ en el equilibrio de
(a) añadir a la mezcla $O_2(g)$ adicional a volumen constante?
(b) extraer HCl(g) de la mezcla a volumen constante?
(c) transferir la mezcla a un recipiente con un volumen doble?
(d) añadir un catalizador a la mezcla de reacción?
(e) elevar la temperatura hasta 500 °C?

22. Se deja que una mezcla de 0,150 mol de H_2 y 0,150 mol de I_2 alcance el equilibrio a 445 °C en un matraz de 3,25 L. ¿Cuáles son las cantidades de H_2, I_2 y HI en el equilibrio?
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \quad K_c = 50{,}2$ a 445 °C

23. Se deja que una muestra de 0,150 mol de HI alcance el equilibrio a 445 °C en un matraz de 3,25 L. ¿Cuántos moles de I_2 habrá?
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \quad K_c = 50{,}2$ a 445 °C

24. Se introduce una muestra de $NH_4HS(s)$ en un matraz de 2,58 L que contiene 0,100 mol de NH_3. ¿Cuál será la presión total del gas cuando se alcance el equilibrio a 25 °C?
$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g) \quad K_p(\text{atm}) = 0{,}108 \text{ a } 25\ °C$$

Ejercicios

Expresiones de la constante de equilibrio

25. Escriba una ecuación ajustada y la expresión correspondiente de K_c para las reacciones reversibles que se describen a continuación.
(a) El fluoruro de carbonilo, $COF_2(g)$, se descompone en dióxido de carbono y tetrafluoruro de carbono gaseosos.
(b) El cobre metálico desplaza al ion plata(I) de sus disoluciones acuosas, obteniéndose plata metálica y disolución acuosa del ion cobre(II).
(c) El ion peroxodisulfato, $S_2O_8^{2-}$, oxida al ion hierro(II) en disolución acuosa a ion hierro(III), reduciéndose a ion sulfato.

26. Escriba una ecuación ajustada y la expresión correspondiente de K_p para las reacciones reversibles que se describen a continuación.
(a) El gas oxígeno oxida al amoníaco gaseoso a nitrógeno gaseoso y vapor de agua.
(b) El gas hidrógeno reduce al dióxido de nitrógeno gaseoso a amoníaco gaseoso y vapor de agua.
(c) El gas nitrógeno reacciona con los sólidos carbonato de sodio y carbono produciéndose cianuro de sodio sólido y monóxido de carbono gas.

27. Determine los valores de K_c a partir de los valores de K_p que se dan a continuación.
(a) $SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g) \quad K_p = 2{,}9 \times 10^{-2}$ a 303 K
(b) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad K_p = 1{,}48 \times 10^4$ a 184 °C
(c) $Sb_2S_3(s) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,Sb(s) + 3\,H_2S(g) \quad K_p = 0{,}429$ a 713 K

28. Determine los valores de K_p a partir de los valores de K_c que se dan a continuación.
(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$ a 25 °C
(b) $2\,CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3\,H_2(g) \quad K_c = 0{,}154$ a 2000 K
(c) $2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons 4\,H_2(g) + CS_2(g) \quad K_c = 5{,}27 \times 10^{-8}$ a 973 K

29. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,8 mmHg. Escriba la expresión de K_p para la vaporización del agua, expresando las presiones en atmósferas. ¿Cuál es el valor de K_c para el proceso de vaporización?

30. Si $K_c = 5{,}12 \times 10^{-3}$ para el equilibrio establecido entre el benceno líquido y su vapor a 25 °C, ¿cuál es la presión de vapor de C_6H_6 a 25 °C, expresada en milímetros de mercurio?

31. A partir de los siguientes valores de constantes de equilibrio
$N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g) \quad K_c = 2{,}7 \times 10^{-18}$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad K_c = 4{,}6 \times 10^{-3}$
$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \quad K_c = 4{,}1 \times 10^{-9}$
determine un valor de K_c para la reacción
$$2\,N_2O(g) + 3\,O_2(g) \rightleftharpoons 2\,N_2O_4(g)$$

32. Utilice los siguientes datos a 1200 K para estimar un valor de K_p para la reacción $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$.
$C(\text{grafito}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) \quad K_c = 0{,}64$
$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \quad K_c = 1{,}4$
$C(\text{grafito}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) \quad K_c = 1 \times 10^8$

Determinación experimental de constantes de equilibrio

33. Se introducen en un matraz de 250,0 mL $1,00 \times 10^{-3}$ mol de PCl_5 y se establece el equilibrio a 284 °C: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Se encuentra que la cantidad de $Cl_2(g)$ en el equilibrio es $9,65 \times 10^{-4}$ mol. ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción de disociación a 284 °C?

34. Una mezcla de 1,00 g de H_2 y 1,06 g de H_2S contenida en un matraz de 0,500 L alcanza el equilibrio a 1670 K: $2\,H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2S(g)$. La cantidad de $S_2(g)$ en el equilibrio resulta ser $8,00 \times 10^{-6}$ mol. Determine el valor de K_p a 1670 K.

Relaciones de equilibrio

35. Se establece el equilibrio a 1000 K para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, resultando $K_c = 281$. La cantidad de $O_2(g)$ en el equilibrio en un matraz de 0,185 L es 0,00247 mol. ¿Cuál es la razón de $[SO_2(g)]$ a $[SO_3(g)]$ en esta mezcla en equilibrio?

36. Para la disociación de $I_2(g)$ a aproximadamente 1200 °C, $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$, $K_c = 1,1 \times 10^{-2}$. ¿Qué volumen deberá tener el matraz si queremos que en el equilibrio haya 0,37 mol de I por cada 1,00 mol de I_2?

37. En el proceso Ostwald para oxidar el amoníaco hay varios productos posibles, N_2, N_2O, NO y NO_2, dependiendo de las condiciones. Una posibilidad es

$$NH_3(g) + \frac{5}{4}O_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \frac{3}{2}H_2O(g) \qquad K_p(\text{atm}) = 2,11 \times 10^{19} \text{ a } 700\text{ K}$$

Para la descomposición de NO_2 at 700 K,

$$NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad K_p(\text{atm}) = 0,524$$

(a) Escriba una ecuación química para la oxidación de $NH_3(g)$ a $NO_2(g)$.
(b) Determine K_p para la ecuación química que ha escrito.

38. Para la reacción $2\,CH_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + 3\,H_2(g)$ a 2000 K, $K_c = 0,154$. Si en un volumen de 1,00 L de una mezcla en equilibrio a 2000 K hay 0,10 mol de $CH_4(g)$ y 0,10 mol de $H_2(g)$,
(a) ¿cuál es la fracción molar de $C_2H_2(g)$?
(b) ¿cuándo está favorecida la conversión de $CH_4(g)$ a $C_2H_2(g)$, a altas o a bajas presiones?
(c) si la mezcla en equilibrio a 2000 K se traslada del matraz de 1,00 L a otro de 2,00 L, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante el número de moles de $C_2H_2(g)$?

Sentido y alcance del cambio químico

39. ¿Puede mantenerse indefinidamente una mezcla de 2,2 mol de O_2, 3,6 mol de SO_2 y 1,8 mol de SO_3 en un matraz de 7,2 L a una temperatura a la que $K_c = 100$ para la siguiente reacción? Justifique su respuesta.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

40. ¿Está en equilibrio a 25 °C una mezcla de 0,0205 mol de $NO_2(g)$ y 0,750 mol de $N_2O_4(g)$ contenida en un matraz de 5,25 L? En caso negativo, ¿en qué sentido tendrá lugar la reacción, hacia los productos o hacia los reactivos?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4,61 \times 10^{-3} \text{ a } 25\text{ °C}$$

41. Si se comienza con 0,280 mol de $SbCl_3$ y 0,160 mol de Cl_2, ¿cuántos moles de $SbCl_5$, $SbCl_3$ y Cl_2 habrá cuando se alcance el equilibrio a 248 °C en un matraz de 2,50 L?

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ a } 248\text{ °C}$$

42. Si se comienza con 0,3500 mol de CO(g) y 0,05500 mol de $COCl_2(g)$ en un matraz de 3,050 L a 668 K, ¿cuántos moles de $Cl_2(g)$ habrá cuando se establezca el equilibrio?

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_c = 1,2 \times 10^{3} \text{ a } 668\text{ K}$$

43. Se encierran en un recipiente de 1,41 L CO, H_2O y H_2, en cantidades de 1,00 g *cada* uno, y se deja que alcancen el equilibrio a 600 K. ¿Cuántos gramos de CO_2 habrá en la mezcla en equilibrio?

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_c = 23,2$$

44. Se establece el equilibrio en un matraz de 2,50 L a 250 °C para la reacción

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 3,8 \times 10^{-2}$$

¿Cuántos moles de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 hay en el equilibrio si
(a) se introducen inicialmente en el matraz 0,550 mol de PCl_5 y 0,550 mol de PCl_3?
(b) se introducen inicialmente en el matraz solamente 0,610 mol de PCl_5?

45. Para la siguiente reacción $K_c = 2,00$ a 1000 °C.

$$2\,COF_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CF_4(g)$$

Si 5,00 L de una mezcla contienen 0,145 mol de COF_2, 0,262 mol de CO_2 y 0,074 mol de CF_4 a una temperatura de 1000 °C,
(a) ¿estará la mezcla en equilibrio?
(b) si los gases no están en equilibrio, ¿en qué sentido tendrá lugar el cambio neto?
(c) ¿cuántos moles de cada gas hay en el equilibrio?

46. En la siguiente reacción $K_c = 4,0$.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Se hace reaccionar en una mezcla de 17,2 g de C_2H_5OH, 23,8 g de CH_3COOH, 48,6 g de $CH_3COOC_2H_5$ y 71,2 g de H_2O.
(a) ¿En qué sentido tendrá lugar el cambio neto?
(b) ¿Cuántos gramos de cada sustancia hay en el equilibrio?

47. Una mezcla gaseosa conteniendo $H_2(g)$ e $I_2(g)$ en cantidades de 0,125 mol *cada* uno, se introduce en un matraz de 6,14 L a 445 °C y se establece el equilibrio. ¿Cuál es el porcentaje de IH en moles que hay en la mezcla de equilibrio?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g) \qquad K_c = 50,2$$

48. Se deja que la mezcla en equilibrio N_2O_4-NO_2 del matraz de la izquierda de la figura se expanda ocupando el matraz de la derecha, en el que previamente se ha hecho el vacío. ¿Cuál es

la composición de la mezcla gaseosa cuando se restablece el equilibrio en el sistema formado por los dos matraces?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3} \text{ a } 25\ °C$$

0,971 mol N_2O_4
0,0580 mol NO_2
0,750 L
25 °C

2,25 L
25 °C

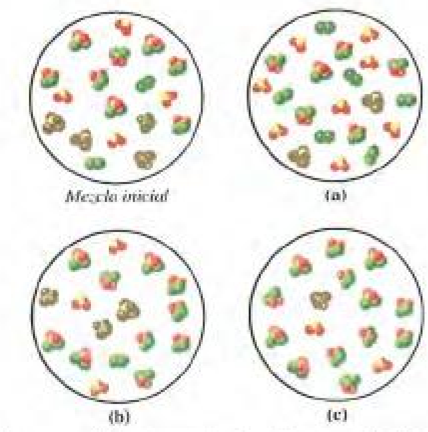
49. La formamida, utilizada en la obtención de fármacos, tintes y productos químicos agrícolas, se descompone a alta temperatura.
$$HCONH_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO(g) \qquad K_c = 4{,}84 \text{ a } 400\ K$$
Si se disocian 0,186 mol de $HCONH_2(g)$ en un matraz de 2,16 L a 400 K, ¿cuál será la presión *total* de la mezcla en equilibrio?

50. Se introduce una mezcla de 1,00 mol de $NaHCO_3(s)$ y 1,00 mol de $Na_2CO_3(s)$ en un matraz de 2,50 L en el que las presiones parciales de $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ son 2,10 atm y 715 mmHg, respectivamente. Cuando se alcanza el equilibrio a 100 °C, ¿cómo serán las presiones parciales de $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$, mayores o menores que sus presiones parciales iniciales? Justifique su respuesta.
$$2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$
$$K_p(\text{atm}) = 0{,}23 \text{ a } 100\ °C$$

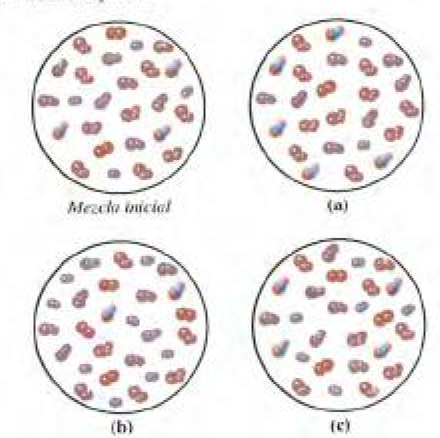
51. Se añade cadmio metálico a 0,350 L de una disolución acuosa con $[Cr^{3+}] = 1{,}00$ M. ¿Cuáles serán las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio? ¿Cuál es la masa mínima del metal cadmio necesaria para alcanzar el equilibrio?
$$2\,Cr^{3+}(aq) + Cd(s) \rightleftharpoons 2\,Cr^{2+}(aq) + Cd^{2+}(aq)$$
$$K_c = 0{,}288$$

52. Se añade plomo metálico a Cr^{3+}(aq) 0,100 M. ¿Cuál es el valor de $[Pb^{2+}]$, $[Cr^{2+}]$ y $[Cr^{3+}]$ cuando se establece el equilibrio en la reacción?
$$Pb(s) + 2\,Cr^{3+}(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,Cr^{2+}(aq)$$
$$K_c = 3{,}2 \times 10^{-10}$$

53. El esquema de la izquierda representa una mezcla inicial de $SO_2(g)$, $Cl_2(g)$ y $SO_2Cl_2(g)$ que no está en equilibrio a una temperatura tal que $K_c = 4{,}0$ para la reacción reversible:
$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$$
Suponga que las concentraciones de las especies en la reacción están en la misma proporción que los números de moléculas representadas y determine cuál de los tres esquemas, (a), (b) o (c), representa mejor una mezcla en equilibrio de esta reacción. Razone su respuesta.



54. El esquema de la parte superior izquierda representa una mezcla inicial de NO(g), $Br_2(g)$ y NOBr(g) que no está en equilibrio a una temperatura tal que $K_c = 3{,}0$ para la reacción reversible:
$$2\,NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOBr(g)$$
Suponga que las concentraciones de las especies en la reacción están en la misma proporción que los números de moléculas representadas y determine cuál de los tres esquemas, (a), (b) o (c), representa mejor una mezcla en equilibrio de esta reacción. Razone su respuesta.



Constante de equilibrio en función de las presiones parciales, K_p

55. La siguiente reacción se utiliza en algunos dispositivos para respirar como fuente de $O_2(g)$.
$$4\,KO_2(s) + 2\,CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,K_2CO_3(s) + 3\,O_2(g)$$
$$K_p = 28{,}5 \text{ a } 25\ °C$$
Suponga que se añade una muestra de $CO_2(g)$ a un matraz conteniendo $KO_2(s)$ en el que se ha hecho previamente el vacío y que se establece el equilibrio. Si la presión parcial de equilibrio del $CO_2(g)$ resulta ser 0,0721 atm, ¿cuáles serán la presión parcial del $O_2(g)$ y la presión total del gas en el equilibrio?

56. Para la reacción del Ejercicio 55, si el $KO_2(s)$ y el $K_2CO_3(s)$ se mantienen en contacto con aire a 1,00 atm y 25 °C, ¿en qué

sentido tendrá lugar el cambio neto al establecerse el equilibrio, hacia la izquierda o hacia la derecha? Razone su respuesta. [*Sugerencia:* recuerde la Ecuación (6.17) y la composición del aire (Tabla 8.1.)]

57. Se introducen en un matraz de 1,75 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, CO y Cl_2, en cantidades de 1,00 mol *cada* uno, y se establece el siguiente equilibrio, a 668 K:

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_p = 22{,}5$$

Calcule para este equilibrio **(a)** la presión parcial del $COCl_2(g)$; **(b)** la presión total del gas.

58. *Véase* el Ejemplo 16.4. Se introducen $H_2S(g)$ a la presión de 747,6 mmHg y una muestra de 1.85 g de $I_2(g)$ en un matraz de 725 mL a 60 °C. ¿Cuál será la presión total en el matraz en el equilibrio?

$$H_2S(g) + I_2(s) \rightleftharpoons 2\,HI(g) + S(s)$$
$$K_p(\text{atm}) = 1{,}34 \times 10^{-5} \text{ a } 60\ °C$$

Principio de Le Châtelier

59. La extracción continua de uno de los productos de una reacción química hace que la reacción transcurra por completo. Explique este hecho basándose en el principio de Le Châtelier.

60. Podemos representar la congelación de $H_2O(l)$ a 0 °C como $H_2O\ (l, d = 1{,}00\ g/cm^3) \rightleftharpoons H_2O(s, d = 0{,}92\ g/cm^3)$. Explique por qué un aumento de la presión sobre el hielo hace que éste funda. ¿Es este el comportamiento que esperaría para los sólidos en general? Justifique su respuesta.

61. Explique cuál es el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de H_2 presente en la mezcla de equilibrio para la reacción

$$3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$
$$\Delta H° = -150\ kJ$$

(a) Elevar la temperatura de la mezcla; **(b)** introducir más $H_2O(g)$; **(c)** duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla; **(d)** añadir un catalizador adecuado.

62. En fase gaseosa, el yodo reacciona con el ciclopenteno (C_5H_8) por un mecanismo de radicales libres obteniéndose ciclopentadieno (C_5H_6) y ioduro de hidrógeno. Explique cuál es el efecto de cada uno de los siguientes factores en la cantidad de HI(g) presente en la mezcla de equilibrio para la reacción

$$I_2(g) + C_5H_8(g) \rightleftharpoons C_5H_6(g) + 2\,HI(g)$$
$$\Delta H° = 92{,}5\ kJ$$

(a) Elevar la temperatura de la mezcla; **(b)** introducir más $C_5H_6(g)$; **(c)** duplicar el volumen del recipiente que contiene la mezcla; **(d)** añadir un catalizador adecuado; **(e)** añadir un gas inerte como He a la mezcla de reacción a volumen constante.

63. La reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$, $\Delta H° = +181$ kJ, tiene lugar en procesos de combustión a alta temperatura llevados a cabo en el aire. Los óxidos de nitrógeno obtenidos a partir del nitrógeno y oxígeno del aire están seriamente implicados en la producción del smog fotoquímico. ¿Qué efecto tiene un aumento de temperatura sobre **(a)** la producción de NO(g) en el equilibrio; **(b)** la velocidad de esta reacción?

64. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si la reacción directa está favorecida a altas o a bajas temperaturas.

(a) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$

(b) $SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g) + 3\,S(s)$

(c) $2\,N_2(g) + 3\,O_2(g) + 4\,HCl(g) \rightleftharpoons 4\,NOCl(g) + 2\,H_2O(g)$

65. Si al duplicarse la presión se reduce el volumen de una mezcla en equilibrio de $N_2(g)$, $H_2(g)$ y $NH_3(g)$ y se restablece el equilibrio, ¿aumentará, disminuirá o se mantendrá constante el valor de P_{N_2}? Razone su respuesta.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

66. Para la reacción

$$A(s) \rightleftharpoons B(s) + 2\,C(g) + \frac{1}{2}\,D(g) \qquad \Delta H° = 0$$

(a) ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante K_p con la temperatura? Justifique su respuesta.
(b) si una mezcla en equilibrio a *volumen constante* y a 298 K, se calienta hasta 400 K y se restablece el equilibrio, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá constante el número de moles de D(g)? Justifique su respuesta.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

67. Explique por qué el porcentaje de moléculas que se disocian en átomos en reacciones tales como $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$ *siempre* aumenta al aumentar la temperatura.

68. Un matraz de 1,100 L contiene $CO_2(g)$ a 1 atm de presión y 25 °C, en contacto con 100,0 mL de una disolución acuosa saturada en la que $[CO_2(aq)] = 3{,}29 \times 10^{-2}$ M.
(a) ¿Cuál es el valor de K_c a 25 °C para el equilibrio: $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$?
(b) Si se añaden al matraz 0,01000 mol de $^{14}CO_2$ radiactivo, ¿Cuántos moles de $^{14}CO_2$ habrá en la fase gaseosa cuando se restablezca el equilibrio?
(*Sugerencia:* el $^{14}CO_2$ radiactivo se distribuye entre las dos fases de forma análoga al $^{12}CO_2$ no radiactivo).

69. *Véase* el Ejemplo 16.13. Suponga que se diluyen 0,100 L de la *mezcla de equilibrio* con 0,250 L de agua. ¿Cuáles serán las nuevas concentraciones cuando se restablezca el equilibrio?

70. En el equilibrio descrito en el Ejemplo 16.12 el porcentaje de disociación del N_2O_4 puede expresarse como

$$\frac{3{,}00 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ N_2O_4}{0{,}0240\ \text{mol}\ N_2O_4\ \text{iniciales}} \times 100\% = 12{,}5\%$$

¿Cuál debe ser la presión *total* de la mezcla gaseosa para que el $N_2O_4(g)$ esté disociado al 10,0 % a 298 K?

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_p(\text{atm}) = 0{,}113 \text{ a } 298\text{ K}$$

71. Si se comienza con $SO_3(g)$ a 1,00 atm, ¿cuál será la presión *total* cuando se alcance el equilibrio en la siguiente reacción a 700 K?

$$2\,SO_3(g) \rightleftharpoons 2\,SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_p = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

72. Una muestra de aire con una razón molar de N_2 y O_2 de 79:21 se calienta a 2500 K. Cuando se establece el equilibrio en un recipiente cerrado, con aire inicialmente a 1,00 atm, el porcentaje en moles de NO resulta ser de 1,8 %. Calcule K_p para la reacción.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

73. Obtenga mediante cálculos las cantidades de equilibrio de SO_2, O_2 y SO_3 que aparecen en **(a)** Figura 16.6(c); **(b)** Figura 16.7(b).

74. La descomposición del ácido salicílico en fenol y dióxido de carbono se llevó a cabo a 200,0 °C, temperatura a la que todos los reactivos y productos son gases. Se introdujo una muestra de 0,300 g en una vasija de reacción de 50,0 mL y se alcanzó el equilibrio. Rápidamente se enfrió la mezcla de reacción para condensar como sólidos al ácido salicílico y al fenol; el $CO_2(g)$ se recogió sobre mercurio a 20, 0 °C y 730 mmHg. En dos experimentos idénticos se recogieron 48,2 y 48,5 mL, respectivamente, de $CO_2(g)$. Calcule K_p para la reacción:

$$\text{(COOH)}C_6H_4\text{–OH} \rightleftharpoons C_6H_5\text{–OH} + CO_2$$

75. Una de las reacciones clave en la gasificación del carbón es la reacción en la que se obtiene metano a partir de gas de síntesis, mezcla de CO y H_2.

$$CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$
$$\Delta H = -230\text{ kJ}; \qquad K_c = 190 \text{ a } 1000\text{ K}$$

(a) ¿A qué temperaturas, altas o bajas, está favorecida la conversión de equilibrio de gas de síntesis a metano? ¿y a qué presiones, altas o bajas?

(b) Suponga que tiene 4,00 mol de gas de síntesis con una razón molar 3:1 de $H_2(g)$ a $CO(g)$ en un matraz de 15,0 L. ¿Cuál será la fracción molar de $CH_4(g)$ en el equilibrio a 1000 K?

76. En un matraz en el que se ha hecho el vacío se introduce una muestra de $PCl_5(g)$ y se deja que se disocie

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Si la fracción de moléculas de PCl_5 que se disocian se representa como α y la presión total del gas es P, demuestre que

$$K_p = \frac{\alpha^2 P}{1 - \alpha^2}$$

77. El dióxido de nitrógeno obtenido de botella de gases es siempre una mezcla de $NO_2(g)$ y $N_2O_4(g)$. Una muestra de 5,00 g tomada de una de estas botellas se introduce en un matraz de 0,500 L a 298 K y se cierra el matraz. ¿Cuál es la fracción molar del NO_2 en esta mezcla?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_c = 4{,}61 \times 10^{-3}$$

78. ¿Cuál es la masa molar aparente de la mezcla gaseosa resultante al dejar que el $COCl_2(g)$ se disocie a 395 °C y a una presión total de 3,00 atm?

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$
$$K_p = 4{,}44 \times 10^{-2} \text{ a } 395\text{ °C}$$

Piense que la masa molar aparente es la masa molar de un solo gas hipotético que es equivalente a la mezcla gaseosa.

79. Demuestre que la expresión de la constante de equilibrio en función de las fracciones molares de los gases y la presión *total* para la reacción

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

es

$$K_p = \frac{(x_{NH_3})^2}{(x_{N_2})(x_{H_2})^3} \times \frac{1}{(P_{tot})^2}$$

80. Para la síntesis del amoníaco a 500 K, $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, $K_p = 9{,}06 \times 10^{-2}$. Suponga que se mezclan N_2 y H_2 según la razón molar 1:3 y que la presión total se mantiene a 1,00 atm. ¿Cuál es el porcentaje en moles de NH_3 en el equilibrio?
(*Sugerencia:* utilice la ecuación del Ejercicio 79.)

81. Se dejó que una mezcla de $H_2S(g)$ y $CH_4(g)$ con una razón molar de 2:1 alcanzase el equilibrio a 700 °C y a una presión total de 1 atm. Se analizó la mezcla de *equilibrio*, encontrándose que la cantidad de H_2S era $9{,}54 \times 10^{-3}$ mol de H_2S. El CS_2 presente en el equilibrio se convirtió primero en H_2SO_4 y después en $BaSO_4$, obteniéndose $1{,}42 \times 10^{-3}$ mol de $BaSO_4$. Utilice estos datos para determinar K_p a 700°C para esta reacción

$$2\,H_2S(g) + CH_4(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4\,H_2(g)$$
$$K_p \text{ a } 700\text{ °C} = ?$$

82. Se prepara una disolución con las siguientes concentraciones iniciales: $[Fe^{3+}] = [Hg_2^{2+}] = 0{,}5000$ M; $[Fe^{2+}] = [Hg^{2+}] = 0{,}03000$ M. Las siguientes reacciones tienen lugar entre los iones a 25 °C.

$$2\,Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,Hg^{2+}(aq)$$
$$K_c = 9{,}14 \times 10^{-6}$$

¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando se alcance el equilibrio?

83. *Véase* el Ejercicio de recapitulación. Se prepara en un matraz de 5,00 L una mezcla gaseosa que tiene 0,100 mol de cada uno de los siguientes gases: $CH_4(g)$, $H_2O(g)$, $CO_2(g)$, y $H_2(g)$. Se deja que la mezcla alcance el equilibrio a 1000 K según la reacción (16.19). ¿Cuál será la cantidad de cada gas en el equilibrio, expresada en moles?

84. Para la reacción del Ejercicio 38 y para la situación descrita en el apartado (c) de ese ejercicio, ¿aumentará, disminuirá o permanecerá invariable la fracción molar de $C_2H_2(g)$ al restablecerse el equilibrio? Justifique su respuesta.

85. El cloruro de nitrosilo se forma según la ecuación: $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$; $K_c = 4{,}6 \times 10^4$ a 298 K. En el equilibrio a 298 K, en un matraz de 1,50 L, hay 4,125 mol de NOCl y 0,1125 mol de Cl_2.
(a) Determine la presión parcial del NO en el equilibrio.
(b) ¿Cuál es la presión total del sistema en el equilibrio?

86. En la Figura 8.4 se muestra el método de extracción del amoníaco líquido de las mezclas en equilibrio en la síntesis del amoníaco. A 500 K en un volumen de 10,0 L de mezcla en equilibrio hay 0,424 mol de N_2, 1,272 mol de H_2 y 1,152 mol

de NH_3. La mezcla se enfría rápidamente a la temperatura de licuefacción del NH_3 y se extrae por completo el NH_3(l). Los 10,0 L de mezcla gaseosa se calientan otra vez a 500 K y se restablece el equilibrio. ¿Cuántos moles de NH_3(g) habrá en la nueva mezcla en equilibrio?

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad K_c = 152 \text{ a } 500\text{ K}$$

87. Recuerde la formación de metanol a partir del gas de síntesis, la reacción reversible con la que empezamos nuestro estudio de la expresión de la constante de equilibrio en la Sección 16.2.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) \qquad K_c = 14{,}5 \text{ a } 483\text{ K}$$

Se deja que alcance el equilibrio un gas de síntesis conteniendo 35,0 moles por ciento de CO(g) y 65,0 moles por ciento de H_2(g) a una presión total de 100,0 atm, a 483 K. Determine la presión parcial de CH_3OH(g) en la mezcla de equilibrio.

Problemas de seminario

88. Un experimento clásico en los estudios de equilibrio y que data de 1862 se refiere a la reacción en disolución entre el etanol (C_2H_5OH) y el ácido acético (CH_3COOH) para dar acetato de etilo y agua.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

La reacción puede seguirse analizando el contenido de ácido acético en la mezcla en equilibrio.

$$2\,CH_3COOH(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow Ba(CH_3COO)_2(aq) + 2\,H_2O(l)$$

En un experimento se deja que una mezcla de 1,000 mol de ácido acético y 0,5000 mol de etanol alcance el equilibrio. Se necesitan 28,85 mL de disolución 0,1000 M de $Ba(OH)_2$ para valorar una muestra que contiene exactamente una centésima parte de la mezcla de equilibrio. Calcule la constante de equilibrio K_c para la reacción ácido acético-etanol basándose en este experimento.

89. La siguiente ecuación representa la descomposición de HI(g).

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Se introduce HI(g) en cinco ampollas idénticas de 400 cm^3 que se mantienen a 623 K. Cada ampolla se va abriendo transcurrido un cierto tiempo y se analiza el I_2 por valoración con una disolución 0,0150 M de $Na_2S_2O_3$(aq).

$$I_2(aq) + 2\,Na_2S_2O_3(aq) \longrightarrow Na_2S_4O_6(aq) + 2\,NaI(aq)$$

Los datos del experimento se dan en la siguiente tabla. ¿Cuál es el valor de K_c a 623 K?

Ampolla Número	Masa inicial de HI(g), g	Tiempo de apertura de la ampolla (h)	Volumen de $Na_2S_2O_3$ 0,0150 M necesario para la valoración (en mL)
1	0,300	2	20,96
2	0,320	4	27,90
3	0,315	12	32,31
4	0,406	20	41,50
5	0,280	40	28,68

90. En uno de los experimentos de Fritz Haber para establecer las condiciones adecuadas en la reacción de síntesis del amoníaco, se hizo pasar NH_3(g) puro sobre un catalizador de hierro a 901 °C y 30,0 atm. El gas saliente del reactor se burbujeó sobre 20,00 mL de una disolución de HCl(aq). De este modo, se elimina el NH_3(g) por reacción con el HCl. El gas restante ocupaba un volumen de 1,82 L en condiciones estándar. Se necesitaron 15,42 mL de KOH 0,0523 M para valorar los 20,00 mL de HCl(aq) utilizados para hacer burbujear el gas. Para valorar otra muestra de 20,00 mL de HCl(aq) por la que no había pasado gas hicieron falta 18,72 mL de la misma disolución de KOH. Utilice estos datos para obtener un valor de K_p a 901 °C para la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$.

91. A continuación se describe un procedimiento para establecer la relación entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad mencionada en el apartado *¿Está preguntándose...?* al final de la Sección 16.2.

- Utilice el mecanismo detallado de la reacción.
- Tenga en cuenta el principio de la reversibilidad microscópica, el concepto de la reversibilidad de cada etapa de un mecanismo de reacción. (Al estudiar las reacciones elementales en el Capítulo 15, se consideró que algunas etapas de reacción eran reversibles mientras que otras transcurrían por completo. Sin embargo, como se indica en la Tabla 16.3, todas las reacciones tienen una constante de equilibrio y, cuando el valor de la constante es muy grande, se considera que la reacción transcurre por completo.)
- Tenga en cuenta que cuando se alcanza el equilibrio para la reacción global, también se alcanza para cada una de las etapas del mecanismo. Además, para cada una de estas etapas, se puede escribir una expresión de la constante de equilibrio similar a la utilizada al describir los mecanismos de reacción con la hipótesis del estado estacionario.
- Combine las expresiones de K_c de las etapas elementales y obtenga una expresión para K_c de la reacción global. El valor numérico de la constante global K_c puede entonces expresarse como una relación de las constantes de velocidad k.

Utilice este procedimiento para obtener la expresión de la constante de equilibrio de la reacción global,

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

El mecanismo de la reacción parece ser el siguiente.

Rápida: $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$

Lenta: $2\,I(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$



Ejercicios multimedia

92. Vea en la animación sobre **Equilibrio dinámico** (*e-Capítulo 16.1*) el equilibrio a través de un cambio físico y describa la influencia de la temperatura sobre las velocidad de cambio.
93. Vea la animación sobre **Equilibrio químico** (*e-Capítulo 16.2*) y estime el valor de la constante de equilibrio representada. ¿Qué información ha utilizado para hacer esta estimación?
94. **(a)** Describa cómo influye en los valores de las concentraciones de equilibrio de la reacción mostrada en la animación sobre el **Equilibrio químico** (*e-Capítulo 16.2*) la estequiometría de la reacción. **(b)** ¿Se modifica el valor de la constante de equilibrio si se duplican las concentraciones iniciales de los dos reactivos? **(c)** ¿Afecta este cambio de algún modo a la concentración del producto en el equilibrio?
95. Utilice concentraciones iniciales iguales de reactivos y productos en la actividad sobre la **Constante de equilibrio** (*e-Capítulo 16.4*) y describa qué relación existe entre el valor de la constante de equilibrio y la concentración del producto una vez que se ha alcanzado el equilibrio.
96. **(a)** ¿Cómo se modificarían los resultados de la animación **Equilibrio NO_2 − N_2O_4** (*e-Capítulo 16.6*) si se disminuyese la presión hasta la mitad en vez de aumentarla? **(b)** Sabiendo que la reacción directa es exotérmica, ¿qué efecto tendría un aumento de la temperatura del sistema sobre la relación de las concentraciones de NO_2 y N_2O_4?

17 Ácidos y Bases

Contenido



Los zumos de fruta contienen una gran variedad de ácidos. El zumo de naranja, por ejemplo, es una fuente excelente de ácido cítrico, $H_3C_6H_5O_7$, que es un ácido poliprótico. Este tipo de ácidos se describe en la Sección 17.6.

Las ideas sobre los ácidos y bases están presentes de forma habitual en la vida ordinaria. El problema medioambiental de la "lluvia ácida" es un tema frecuente en periódicos y revistas, y los anuncios de televisión mencionan el pH en relación a una gran variedad de productos, como desodorantes, champús y antiácidos.

Durante mucho tiempo los químicos han clasificado las sustancias en ácidos y bases. Antoine Lavoisier pensó que el elemento común a todos los ácidos era el oxígeno, y este hecho se refleja en su nombre, ya que oxígeno en griego significa "formador de ácido". En 1810, Humphry Davy demostró que el elemento común a todos los ácidos es el hidrógeno. En 1884, Svante Arrhenius desarrolló la teoría de ácidos y bases que se introdujo en el Capítulo 5, donde se destacaba la estequiometría de las reacciones ácido-base.

Algunos de los temas que vamos a estudiar en este capítulo son las teorías modernas ácido-base, los factores que afectan a la fuerza de los ácidos y las bases, la escala de pH y el cálculo de las concentraciones de los iones en las disoluciones de ácidos y bases débiles. Al final del capítulo, reuniremos estos conceptos en la descripción de la lluvia ácida.

17.1 Breve revisión de la teoría de Arrhenius

Algunos aspectos del comportamiento de los ácidos y las bases pueden explicarse de forma adecuada con la teoría desarrollada por Arrhenius, como parte de su estudio sobre la disociación electrolítica (*véase* la Sección 14.9). Arrhenius propuso que un electrolito fuerte en una disolución acuosa existe sólo en forma iónica, mientras que un electrolito débil existe parcialmente como iones y como moléculas. Cuando se disuelve en agua el ácido HCl, sus moléculas se disocian por completo, formándose iones H^+ como uno de los productos.

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Cuando se disuelve en agua la base NaOH, los iones Na^+ y OH^- presentes en el sólido se disocian uno de otro por la acción de las moléculas de H_2O (*véase* la Figura 14.6).

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

La reacción de neutralización del ácido HCl y la base NaOH se puede representar con la ecuación iónica

$$\underset{\text{un ácido}}{H^+(aq) + Cl^-(aq)} + \underset{\text{una base}}{Na^+(aq) + OH^-(aq)} \longrightarrow \underset{\text{una sal}}{Na^+(aq) + Cl^-(aq)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

o quizás, mejor todavía, con la ecuación iónica neta

$$\underset{\text{un ácido}}{H^+(aq)} + \underset{\text{una base}}{OH^-(aq)} \longrightarrow \underset{\text{agua}}{H_2O(l)} \qquad (17.1)$$



▲ Una reminiscencia de la teoría de Arrhenius. Aunque no hay una evidencia definitiva de la existencia de moléculas de NH_4OH en el $NH_3(aq)$, las disoluciones se suelen etiquetar como NH_4OH.

La Ecuación (17.1) representa una idea fundamental de la teoría de Arrhenius: *una reacción de neutralización consiste en la combinación de iones hidrógeno e iones hidróxido para formar agua.*

La teoría de Arrhenius, a pesar de su rápido éxito y sus continuas aplicaciones, tiene limitaciones. Una de las más destacadas es su tratamiento de la base débil amoníaco, NH_3. La teoría de Arrhenius sugiere que todas las bases *contienen* OH^-. ¿Dónde tiene OH^- el NH_3? Para solucionar esta dificultad, los químicos empezaron a considerar que las disoluciones acuosas de NH_3 contienen la base débil hidróxido de amonio, NH_4OH, que como base débil, está parcialmente ionizado en iones NH_4^+ y OH^-.

$$NH_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow NH_4OH(aq)$$
$$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

El problema de esta explicación es que no hay una evidencia clara de la existencia de NH_4OH en disolución acuosa. Se debe cuestionar siempre una hipótesis o teoría que postula la existencia de sustancias hipotéticas. Como veremos en la Sección 17.2, el fallo fundamental de la teoría de Arrhenius consiste en no reconocer el papel clave del *disolvente* en la ionización de un soluto.

17.2 Teoría de ácidos y bases de Brønsted-Lowry

En 1923, J. N. Brønsted en Dinamarca y T. M. Lowry en Gran Bretaña propusieron de forma independiente una nueva teoría ácido-base. En esta teoría, un ácido es un **dador de protones** y una base es un **aceptor de protones.** Para describir el comportamiento del amoníaco como base, que era difícil con la teoría de Arrhenius, podemos escribir

$$\underset{\text{base}}{NH_3} + \underset{\text{ácido}}{H_2O} \longrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (17.2)$$

RECUERDE
que un "dador de protones" es un dador de iones H^+. Es decir, un átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón y el ion hidrógeno, H^+, es simplemente un protón. ▶

En la reacción (17.2) el H_2O actúa como un *ácido*. Cede un protón, H^+, que es ganado por el NH_3, una *base*. Como resultado de esta transferencia se forman los iones poliatómicos NH_4^+ y OH^-, los mismos iones que se producen en la ionización del hipotético NH_4OH de la teoría de Arrhenius. Como el $NH_3(aq)$ es una base *débil*, deberíamos considerar la reacción *inversa* de la (17.2). En esta reacción inversa el NH_4^+ es un *ácido* y el OH^- una *base*.

$$\underset{\text{ácido}}{NH_4^+} + \underset{\text{base}}{OH^-} \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad (17.3)$$

La forma convencional de representar una reacción reversible es utilizar la notación de la doble flecha. También podemos poner los nombres "ácido" y "base" debajo de las cuatro especies químicas de la reacción.

$$\underset{\text{base(1)}}{NH_3} + \underset{\text{ácido(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido(1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{base(2)}}{OH^-} \qquad (17.4)$$

Nombramos a la pareja NH_3/NH_4^+ con "(1)" y a la pareja H_2O/OH^- con "(2)". Cada combinación se denomina *par conjugado*. Una molécula de NH_3 actúa como base aceptando un protón, y un ion NH_4^+ es el **ácido conjugado** del NH_3. De forma semejante, en la reacción (17.4) el H_2O es un ácido y el ion OH^- es su **base conjugada.** La Figura 17.1 describe la transferencia del protón implicado en las reacciones directa e inversa de (17.4).

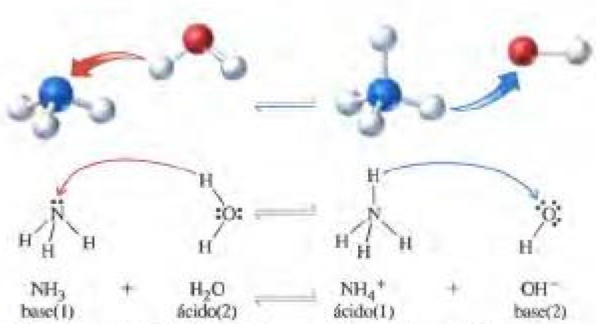
RECUERDE ▶ que en la designación de pares conjugados, no importa cuál es el par conjugado denominado (1) y el denominado (2), ni tampoco el orden en el que se escriben el ácido y la base en cada lado de la ecuación.

Basándonos en lo que aprendimos en el Capítulo 16, podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio para la reacción (17.4)

$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

En el amoníaco en disolución acuosa, sin embargo, las moléculas de H_2O son tan superiores en número a las moléculas de NH_3 y a los iones NH_4^+ y OH^- que el agua, es decir, el disolvente, es prácticamente un líquido puro con una actividad igual a la unidad (*recuerde* la Sección 16.2). Por esta razón, en la expresión de la constante de equilibrio no se encuentra el término $[H_2O]$.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$



▲ **FIGURA 17.1 Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: base débil**
Las flechas representan la transferencia del protón en la reacción (17.4). Las flechas rojas representan la reacción hacia la derecha y las flechas azules, la reacción inversa. Como el NH_4^+ es un ácido más fuerte que el H_2O y el OH^- es una base más fuerte que el NH_3, la reacción inversa se produce en mayor extensión que la reacción directa. Por tanto, el NH_3 sólo está ligeramente ionizado.

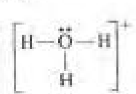
La constante de equilibrio K_b, se denomina **constante de ionización de la base.**

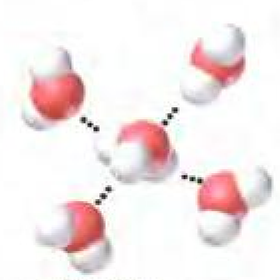
Podemos expresar la ionización del ácido acético como

$$\underset{\text{ácido(1)}}{HC_2H_3O_2} + \underset{\text{base(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base(1)}}{C_2H_3O_2^-} + \underset{\text{ácido(2)}}{H_3O^+}$$

Aquí, el ion acetato, $C_2H_3O_2^-$, es la base conjugada del ácido $HC_2H_3O_2$, y esta vez el agua actúa como base. Su ácido conjugado es el **ion hidronio, H_3O^+**. En el Capítulo 5, se discutió la formación del ion hidronio cuando se disocia un ácido. Como el ion H^+ es muy pequeño, la carga positiva de este ion se concentra en una pequeña región; el ion tiene una densidad de carga positiva alta. Se podría esperar que los iones H^+ (protones) buscaran centros de carga negativa con los que enlazarse. Cuando un ion H^+ se une a un par solitario de electrones en un átomo de O en la molécula H_2O, el ion hidronio resultante forma enlaces de hidrógeno con varias moléculas de agua (*véase* la Figura 17.2). La Figura 17.3 ilustra la transferencia de protones implicada en las reacciones directa e inversa de la ionización del ácido acético.

▶ La estructura de Lewis del ion hidronio es





▲ FIGURA 17.2
Un ion hidronio hidratado
Esta especie, $H_{11}O_5^+$, está formada por un ion H_3O^+ central unido por enlaces de hidrógeno a cuatro moléculas de H_2O.



Modelo del ion hidronio

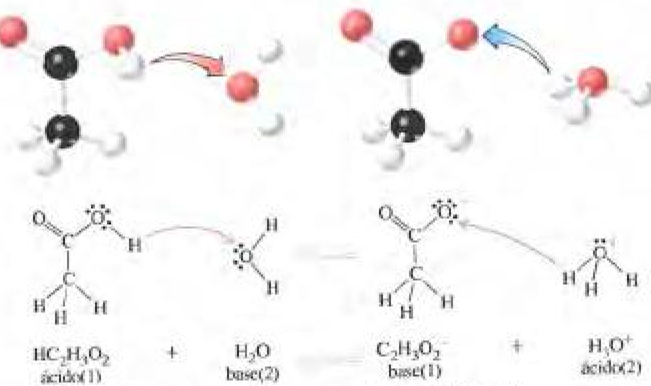
Siguiendo el método utilizado para el NH_3(aq), para la ionización del ácido acético podemos escribir

$$K_a = \frac{[C_2H_3O_2^-][H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

La constante de equilibrio K_a, se denomina **constante de ionización del ácido**. (El que la K_a del ácido acético y la K_b del amoniaco tengan el mismo valor es sólo una coincidencia.)

Podemos representar la ionización del HCl de la misma manera que lo hicimos para el ácido acético. Sin embargo en este caso, debido a que K_a es tan grande (aproximadamente 10^6), podemos tratar la ionización del HCl como una reacción que se produce de forma completa. Esto se indica escribiendo la ecuación de ionización con una única flecha.

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+ \tag{17.5}$$



▲ FIGURA 17.3 **Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: ácido débil**
Las flechas representan la transferencia de protones en la ionización del ácido acético. Las flechas rojas indican la reacción directa; las flechas azules, la reacción inversa. Como el H_3O^+ es un ácido más fuerte que $HC_2H_3O_2$ y $C_2H_3CO^-$ es una base más fuerte que el H_2O, la reacción inversa tiene lugar en mayor medida que la reacción directa. Por tanto, el $HC_2H_3O_2$ sólo está ligeramente ionizado.

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
base(1) ácido(2) ácido(1) base(2)

▲ FIGURA 17.4 **Reacción ácido-base de Brønsted-Lowry: ácido fuerte**
Las flechas representan la transferencia de protones en la ionización del ácido clorhídrico. Como el H_3O^+ es un ácido más débil que el HCl y el Cl^- es una base mucho más débil que el H_2O, la reacción directa se produce casi de forma completa. Por tanto, el HCl está ionizado prácticamente por completo.

La Figura 17.4 ilustra la transferencia de protones implicada en la ionización completa del ácido clorhídrico.

En el Ejemplo 17.1 identificamos los ácidos y las bases en algunas reacciones típicas ácido-base. Al hacer este ejemplo observe las siguientes características nuevas: (1) cualquier especie que sea un ácido según la teoría de Arrhenius continúa siendo un ácido en la teoría de Brønsted-Lowry; lo mismo se cumple para las bases. (2) Algunas especies, aunque no lleven grupos OH, producen iones OH^- en disolución acuosa, por ejemplo, OCl^-, y por tanto son bases de Brønsted-Lowry. (3) La teoría de Brønsted-Lowry justifica el comportamiento de las sustancias que pueden actuar como ácidos y como bases; se dice que son **anfipróticas**. La teoría de Arrhenius no justifica el comportamiento anfiprótico.

► El término *anfiprótico* es sinónimo de *anfótero* o *anfolito*, que indica la capacidad de una sustancia para comportarse como un ácido o una base. Anfiprótico implica el concepto de transferencia de protón incluido en la teoría de Brønsted-Lowry de ácidos y bases.

EJEMPLO 17.1

Identificación de ácidos y bases de Brønsted-Lowry y sus conjugados. Para cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y las bases, en las reacciones directa e inversa, de la forma indicada en la Ecuación (17.4).

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$

(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$

(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$

(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$

Solución

Considere el $HClO_2$ en la reacción (a). Pierde un protón, H^+, y se convierte en ClO_2^-. Por tanto el $HClO_2$ es un ácido y ClO_2^- es su base conjugada. Ahora considere el H_2O. Acepta el protón del $HClO_2$ y se convierte en H_3O^+. Por tanto, el H_2O es una base y H_3O^+ es su ácido conjugado. En la reacción (b), OCl^- es una base y toma un protón del agua. El OH^- producido en esta reacción es la base conjugada del H_2O. Considerando las reacciones (a) y (b) juntas, demuestran que el H_2O es anfiprótica. Las reacciones (c) y (d) ilustran lo mismo para el $H_2PO_4^-$.

(a) $HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons ClO_2^- + H_3O^+$
ácido(1) base(2) base(1) ácido(2)

(b) $OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$
base(1) ácido(2) ácido(1) base(2)

(c) $NH_3 + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_4^+ + HPO_4^{2-}$

base(1) ácido(2) ácido(1) base(2)

(d) $HCl + H_2PO_4^- \rightleftharpoons Cl^- + H_3PO_4$

ácido(1) base(2) base(1) ácido(2)

Ejemplo práctico A: Para cada uno de los siguientes casos, identifique los ácidos y las bases en las reacciones directa e inversa.

(a) $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$

(b) $HSO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + NH_4^+$

(c) $C_2H_3O_2^- + HCl \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + Cl^-$

Ejemplo práctico B: De las siguientes especies, una es ácida, otra básica, y otra es anfiprótica en sus reacciones con el agua: HNO_2, PO_4^{3-}, HCO_3^-. Escriba las *cuatro* ecuaciones que representan estas características.

La ionización del HCl en disolución acuosa (reacción 17.5) se produce por completo porque el HCl es un ácido fuerte y tiene una gran tendencia a ceder protones al H_2O. Al mismo tiempo el ion Cl^-, la base conjugada del HCl, tiene muy poca tendencia a aceptar un protón del H_3O^+; el ion Cl^- es una base muy débil. Esta observación sugiere la siguiente generalización.

En una reacción ácido-base, el sentido favorecido de la reacción es desde el miembro más fuerte al más débil de un par conjugado ácido-base.

Con esta generalización podemos predecir que la neutralización del HCl por OH^- se produce de forma completa.

$$HCl + OH^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$$

ácido(1) base(2) base(1) ácido(2)
fuerte fuerte débil débil

También podríamos predecir que la siguiente reacción ocurre casi exclusivamente en el sentido *inverso*.

$$H_2O + I^- \longleftarrow OH^- + HI$$

ácido(1) base(2) base(1) ácido(2)
débil débil fuerte fuerte

▶ La fuerza de los ácidos y bases que se muestra en la Tabla 17.1 es el resultado de experimentos realizados por muchos químicos.

Para poder aplicar esta generalización de forma más amplia, necesitamos tabular la fuerza de los ácidos y las bases, como se hace en la Tabla 17.1. Los ácidos más fuertes se encuentran en la parte superior izquierda de la columna, y las bases más fuertes se encuentran en la parte inferior derecha de la columna. Es importante observar *que cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada.*

Los ácidos HCl y $HClO_4$ son ácidos fuertes porque el H_2O es una base suficientemente fuerte como para aceptar protones de un ácido en una reacción que tiene lugar de forma completa. Como ambos ácidos, HCl y $HClO_4$, reaccionan por completo con el agua formando H_3O^+ (el ácido más fuerte posible en agua), se dice que el agua tiene un *efecto nivelador* sobre estos dos ácidos. Es decir, no podemos decir cuál de los dos ácidos es más fuerte en agua. ¿Cómo se puede decir entonces, como se indica en la Tabla 17.1, que el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que el HCl?

TABLA 17.1 Fuerza relativa de algunos ácidos y bases de Brønsted-Lowry

Ácido		Base conjugada	
Ácido perclórico	$HClO_4$	Ion perclorato	ClO_4^-
Ácido iodhídrico	HI	Ion ioduro	I^-
Ácido bromhídrico	HBr	Ion bromuro	Br^-
Ácido clorhídrico	HCl	Ion cloruro	Cl^-
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-
Ácido nítrico	HNO_3	Ion nitrato	NO_3^-
Ion hidronio[a]	H_3O^+	Agua[a]	H_2O
Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	Ion sulfato	SO_4^{2-}
Ácido nitroso	HNO_2	Ion nitrito	NO_2^-
Ácido acético	$HC_2H_3O_2$	Ion acetato	$C_2H_3O_2^-$
Ácido carbónico	H_2CO_3	Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-
Ion amonio	NH_4^+	Amoníaco	NH_3
Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	Ion carbonato	CO_3^{2-}
Agua	H_2O	Ion hidróxido	OH^-
Metanol	CH_3OH	Ion metóxido	CH_3O^-
Amoníaco	NH_3	Ion amiduro	NH_2^-

Fuerza creciente del ácido (↑) — Fuerza creciente de la base (↓)

[a] La combinación agua/ion hidronio indica la facilidad con que un protón pasa de una molécula de agua a otra: es decir, $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$

Para determinar si el $HClO_4$ o el HCl es el ácido más fuerte, necesitamos utilizar un disolvente que sea una base más débil que el agua, un disolvente que acepte más rápidamente los protones del ácido más fuerte que del más débil. En el disolvente dietil éter, $(C_2H_5)_2O$, el $HClO_4$ está completamente ionizado pero el HCl sólo está parcialmente ionizado. Por tanto, el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que el HCl.

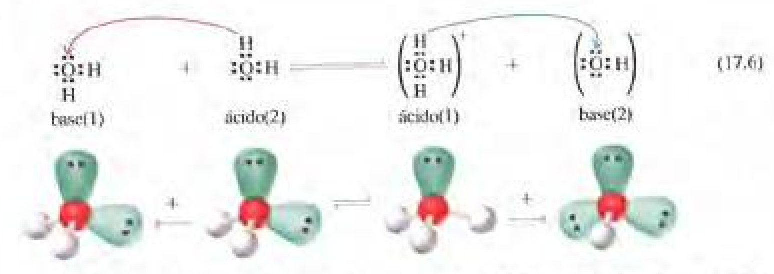
$$HClO_4 + C_2H_5-\ddot{\underset{..}{O}}-C_2H_5 \longrightarrow ClO_4^- + [C_2H_5-\overset{H}{\underset{..}{O}}-C_2H_5]^+$$

$$HCl + C_2H_5-\ddot{\underset{..}{O}}-C_2H_5 \rightleftharpoons Cl^- + [C_2H_5-\overset{H}{\underset{..}{O}}-C_2H_5]^+$$

17.3 La autoionización del agua y la escala de pH

El agua, incluso cuando es pura, contiene una concentración muy baja de iones que pueden detectarse en medidas de conductividad eléctrica muy precisas. Los iones se forman como resultado de la naturaleza anfiprótica del agua; algunas moléculas de agua ceden protones y otras aceptan protones. En la **autoionización** del agua, por cada molécula de H_2O que actúa como ácido, otra actúa como base, y se forman los iones hidronio (H_3O^+) e hidróxido (OH^-). La reacción es reversible y en la reacción inversa el ion H_3O^+ cede un protón al ion OH^-. De hecho, la reacción inversa es mucho más importante que la reacción directa. *El equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda.* En la reacción 17.6 el ácido (1) y la base (2) son *mucho* más fuertes que el ácido (2) y la base (1).





Siguiendo de nuevo el método que utilizamos al escribir las constantes de equilibrio para la ionización del NH_3 y $HC_2H_3O_2$, suponemos una actividad de 1 para las moléculas de H_2O y sustituimos las actividades de otras especies por sus molaridades. Para la autoionización del agua

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

podemos escribir

$$K = [H_3O^+][OH^-]$$

La Ecuación (17.6) indica que $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son iguales en agua pura. Hay varios métodos experimentales para determinar estas concentraciones y todos conducen al siguiente resultado.

A 25 °C en agua pura: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M

La constante de equilibrio para la autoionización del agua se denomina **producto iónico del agua** y su símbolo es K_w. A 25 °C,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad (17.7)$$

Puesto que K_w es una constante de equilibrio, el producto de la concentración de los iones hidronio e hidróxido debe ser siempre igual a 10^{-14}. Si aumentamos la concentración de H_3O^+ añadiendo un ácido, entonces la concentración de OH^- debe disminuir para mantener el valor de K_w. Si aumentamos la concentración de OH^- añadiendo una base, entonces la concentración de H_3O^+ debe disminuir. La Ecuación (17.7) relaciona las concentraciones de H_3O^+ y OH^- y se aplica a *todas* las disoluciones acuosas, no sólamente al agua pura, como veremos a continuación.

pH y pOH

Como el producto de las concentraciones de estos iones en disolución acuosa es sólamente de $1{,}0 \times 10^{-14}$, se puede esperar que $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ sean también pequeñas, normalmente menores de 1 M, y a menudo mucho menores. La notación exponencial es útil en estas ocasiones; por ejemplo, $[H_3O^+] = 2{,}2 \times 10^{-13}$ M. Pero ahora vamos a considerar una forma más conveniente de describir las concentraciones de los iones hidronio e hidróxido.

En 1909, el bioquímico danés Søren Sørensen propuso el término **pH** para indicar el "potencial del ion hidrógeno". Definió el pH como *el logaritmo de* $[H^+]$ *cambiado de signo*. Redefinido en función de $[H_3O^+]$*

RECUERDE ▸ que esta definición de pH es una de las pocas expresiones científicas que utiliza logaritmos en base 10 (log) en lugar de logaritmos naturales (ln).

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (17.8)$$

*Estrictamente habría que utilizar la *actividad* de H_3O^+, $a_{H_3O^+}$, una magnitud adimensional, pero ahora no utilizaremos actividades, de la misma manera que no las utilizamos en el Capítulo 16. Sustituiremos la actividad por el valor numérico de la molaridad de H_3O^+, de forma que algunos cálculos de pH pueden ser sólo aproximados.

Así, en una disolución de HCl 0,0025 M,

$$[H_3O^+] = 2{,}5 \times 10^{-3}\ M \quad y \quad pH = -\log(2{,}5 \times 10^{-3}) = 2{,}60$$

▶ El cálculo de logaritmos y de inversos de logaritmos (antilogaritmos) se trata en el Apéndice A. También se presentan allí las reglas de cifras significativas para logaritmos.

Para determinar la $[H_3O^+]$ que corresponde a un valor de pH determinado, hacemos el cálculo inverso. En una disolución con pH = 4,50,

$$\log[H_3O^+] = -4{,}50 \quad y \quad [H_3O^+] = 10^{-4{,}50} = 3{,}2 \times 10^{-5}\ M$$

También podemos definir la magnitud **pOH**

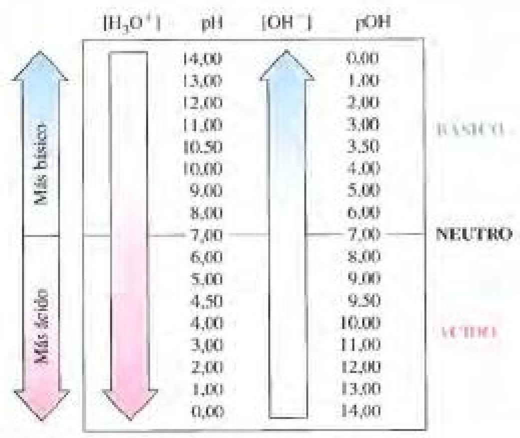
$$pOH = -\log[OH^-] \tag{17.9}$$

Podemos obtener otra expresión útil tomando el *logaritmo cambiado de signo* de la expresión de K_w, que se ha indicado para 25 °C, e introduciendo el símbolo pK_w.

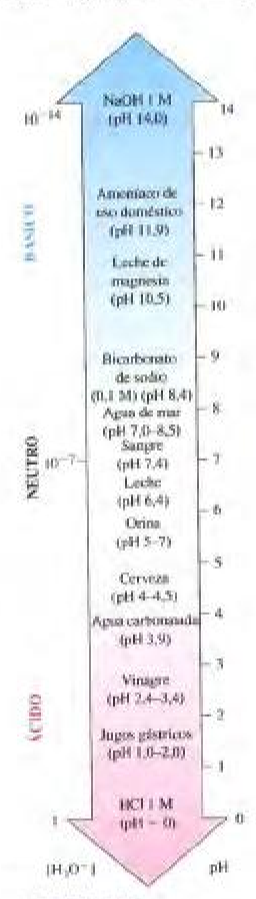
$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}$$
$$-\log K_w = -(\log[H_3O^+][OH^-]) = -\log(1{,}0 \times 10^{-14})$$
$$pK_w = -(\log[H_3O^+] + \log[OH^-]) = -(-14{,}00)$$
$$= -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = 14{,}00$$

$$pK_w = pH + pOH = 14{,}00 \tag{17.10}$$

Una disolución acuosa con $[H_3O^+] = [OH^-]$ se dice que es *neutra*. En agua pura, a 25 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M y pH = 7,00. Así, todas las disoluciones acuosas a 25 °C con pH = 7,00 son neutras. Si el pH es menor de 7,00, la disolución es *ácida;* si el pH es mayor de 7,00, la disolución es *básica* o alcalina. La Ecuación 17.10 establece la relación entre $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, y K_w en función de pH, pOH y pK_w. Si conocemos el valor de $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$, podemos calcular el valor de los demás (*véase* la Figura 17.5).



▲ FIGURA 17.5 **Relación entre $[H_3O^+]$, pH, $[OH^-]$, y pOH**
En disolución acuosa, la suma de los valores de pH y pOH siempre da pK_w = 14 debido al equilibrio de autoionización del agua.



▲ **FIGURA 17.6**
La escala de pH y valores de pH para algunas disoluciones
La escala que se muestra aquí comprende el intervalo de pH de 0 a 14. También son posibles valores un poco negativos de pH, quizás hasta aproximadamente −1 (correspondientes a $[H_3O^+] \approx 10$ M). También son posibles valores de pH hasta aproximadamente 15 (correspondientes a $[OH^-] \approx 10$ M). Sin embargo, desde un punto de vista práctico, la escala de pH es útil únicamente en el intervalo $2 < pH < 12$. Esto es debido a que en los ácidos y las bases concentrados, las molaridades de H_3O^+ y OH^- pueden diferir bastante de sus verdaderas actividades.

En la Figura 17.6 se indican los valores de pH de algunas sustancias. Estos valores y otros muchos ejemplos en este capítulo y en el próximo nos ayudarán a familiarizarnos con el concepto de pH. Más adelante veremos dos métodos de medida del pH: por medio de indicadores ácido-base (*véase* la Sección 18.3) y con medidas eléctricas (*véase* la Sección 21.4).

EJEMPLO 17.2

Relación entre $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH. En un experimento de laboratorio los estudiantes midieron el pH de muestras de agua de lluvia y de amoníaco para uso doméstico. Determine **(a)** la $[H_3O^+]$ en el agua de lluvia si su pH es 4,35; **(b)** la $[OH^-]$ en el amoníaco si su pH es 11,28.

Solución

(a) Por definición, $pH = -\log[H_3O^+]$, o

$$\log[H_3O^+] = -pH = -4{,}35$$
$$[H_3O^+] = 10^{-4{,}35} = 4{,}5 \times 10^{-5}\ M$$

(b) Primero determine el pOH con la Ecuación (17.10).

$$pOH = 14{,}00 - pH = 14{,}00 - 11{,}28 = 2{,}72$$

Ahora utilice la definición $pOH = -\log[OH^-]$.

$$\log[OH^-] = -pOH = -2{,}72$$
$$[OH^-] = 10^{-2{,}72} = 1{,}9 \times 10^{-3}\ M$$

Ejemplo práctico A: Unos estudiantes encontraron que una muestra de yogur tenía un pH de 2,85. ¿Cuáles son las concentraciones $[H^+]$ y $[OH^-]$ en el yogur?

Ejemplo práctico B: Se encontró que el pH de una disolución de HCl en agua era 2,50. ¿Qué volumen de agua debería añadir a 1,00 L de esta disolución para aumentar el pH hasta 3,10?

17.4 Ácidos fuertes y bases fuertes

Como vimos mediante la Ecuación (17.5), la ionización del HCl en disolución acuosa diluida

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

se produce prácticamente por completo*. Por el contrario, la reacción 17.6 sugiere que la autoionización del agua se produce en una extensión muy pequeña. Como resultado se puede deducir que al calcular $[H_3O^+]$ en una disolución acuosa de un ácido fuerte, la única fuente significativa de H_3O^+ es el ácido fuerte. La contribución de la autoionización del agua puede despreciarse *a menos que la disolución sea muy diluida*.

EJEMPLO 17.3

Cálculo de la concentración de los iones en una disolución acuosa de un ácido fuerte. Calcule $[H_3O^+]$, $[Cl^-]$, y $[OH^-]$ en HCl(aq) 0,015 M.

Solución

Podemos suponer que el HCl está completamente ionizado y que es la única fuente de H_3O^+ en disolución. Por tanto,

$$[H_3O^+] = 0{,}015\ M$$

*En disoluciones acuosas muy concentradas, el HCl no existe exclusivamente como iones H_3O^+ y Cl^- separados. Una prueba de esto es el olor del HCl en el vapor en equilibrio con estas disoluciones.

Además, debido a que se produce un ion Cl^- por cada ion H_3O^+,

$$[Cl^-] = [H_3O^+] = 0,015\ M$$

Para calcular $[OH^-]$ debemos hacer las siguientes consideraciones:

1. Todos los iones OH^- proceden de la autoionización del agua, por la reacción (17.6).
2. Los valores $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ deben ser consistentes con el valor de K_w del agua.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$
$$(0,015)[OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$
$$[OH^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,5 \times 10^{-2}} = 0,67 \times 10^{-12} = 6,7 \times 10^{-13}\ M$$

Ejemplo práctico A: Una disolución de HI(aq) 0,0025 M tiene $[H_3O^+] = 0,0025$ M. Calcule $[I^-]$, $[OH^-]$, y el pH de la disolución.

Ejemplo práctico B: Si se disuelven 535 mL de HCl *gaseoso* a 26,5 °C y 747 mmHg, en suficiente agua para preparar 625 mL de disolución, ¿cuál es el pH de esta disolución?



Animación sobre ácidos y bases en disolución acuosa

Las bases fuertes más frecuentes son hidróxidos iónicos. Cuando estas bases se disuelven en agua, las moléculas H_2O separan los cationes y aniones (OH^-) de la base. Como la autoionización del agua se produce en una extensión muy limitada, es una fuente despreciable de iones OH^-. Esto significa que al calcular $[OH^-]$ en una disolución acuosa de una base fuerte, la base fuerte es la única fuente importante de OH^-, *a menos que la disolución sea muy diluída.*

Como se indicó en el Capítulo 5, el número de ácidos fuertes y bases fuertes es bastante pequeño. Trate de memorizar la lista de la Tabla 17.2.

TABLA 17.2
Los ácidos fuertes y bases fuertes más frecuentes

Ácidos	Bases
HCl	LiOH
HBr	NaOH
HI	KOH
$HClO_4$	RbOH
HNO_3	CsOH
H_2SO_4*	$Mg(OH)_2$
	$Ca(OH)_2$
	$Sr(OH)_2$
	$Ba(OH)_2$

*El H_2SO_4 se ioniza en dos etapas diferentes. Es un ácido fuerte sólo en su primera ionización (*véase* la Sección 17.6).

EJEMPLO 17.4

Cálculo del pH de una disolución acuosa de una base fuerte. El hidróxido de calcio (cal apagada), $Ca(OH)_2$ es la base fuerte más barata y es la que se utiliza generalmente en las operaciones industriales en las que no se necesitan concentraciones altas de OH^-. El $Ca(OH)_2(s)$ es poco soluble en agua, sólo 0,16 g de $Ca(OH)_2$/100,0 mL de disolución a 25 °C. ¿Cuál es el pH de la disolución saturada de $Ca(OH)_2(aq)$ a 25 °C?

Solución

Primero necesitamos expresar la solubilidad del $Ca(OH)_2$ en molaridad.

$$\text{molaridad} = \frac{0,16\ g\ Ca(OH)_2 \times \dfrac{1\ mol\ Ca(OH)_2}{74,1\ g\ Ca(OH)_2}}{0,1000\ L} = 0,022\ M\ Ca(OH)_2$$

A continuación podemos relacionar la molaridad del OH^- con la molaridad del $Ca(OH)_2$.

$$[OH^-] = \frac{0,022\ mol\ Ca(OH)_2}{1\ L} \times \frac{2\ mol\ OH^-}{1\ mol\ Ca(OH)_2} = 0,044\ M\ OH^-$$

Ahora podemos calcular el pOH y posteriormente el pH.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0,044 = 1,36$$
$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 1,36 = 12,64$$

► Un error frecuente es suponer que se ha calculado el pH cuando en realidad lo que se ha calculado es el pOH. En este caso el pH no puede ser 1,36 ya que la disolución debe ser *básica*, el pH debe ser > 7. Utilice un razonamiento cualitativo para evitar este tipo de errores.

Ejemplo práctico A: La leche de magnesia es una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ y su solubilidad es 9,63 mg $Mg(OH)_2$/100,0 mL de disolución a 20 °C. ¿Cuál es el pH de la disolución saturada de $Mg(OH)_2$ a 20 °C?

Ejemplo práctico B: Calcule el pH de una disolución acuosa de KOH al 3,00 % en masa y cuya densidad es 1,0242 g/mL.



¿Está preguntándose ...?

¿Cómo calcular $[H_3O^+]$ en una disolución muy diluida de un ácido fuerte?

El método del Ejemplo 17.3 no sirve para calcular el pH de una disolución de HCl tan diluida como 1×10^{-8} M. Según este método, escribiríamos $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-8}$ M y el pH = 8,00. Pero, ¿cómo puede tener un pH mayor que 7, una disolución de un ácido fuerte, aunque sea muy diluida? La dificultad es que con esta dilución extrema, debemos considerar dos fuentes de H_3O^+. Las fuentes de H_3O^+ y las concentraciones de este ion a partir de ambas fuentes se indican a continuación:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Molaridad: x x

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Molaridad: $1{,}0 \times 10^{-8}$ $1{,}0 \times 10^{-8}$

Para satisfacer la expresión de K_w para el agua en esta disolución, utilizamos la ecuación (17.7) y obtenemos

$$[H_3O^+][OH^-] = x(x + 1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

Esta expresión se reordena en la forma cuadrática

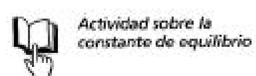
$$x^2 + (1{,}0 \times 10^{8}x) - (1{,}0 \times 10^{-14}) = 0$$

La solución a esta ecuación es $x = 9{,}5 \times 10^{-8}$ M. Después, combinamos H_3O^+ procedente de las dos fuentes y obtenemos $[H_3O^+] = (9{,}5 \times 10^{-8}) + (1{,}0 \times 10^{-8}) = 1{,}05 \times 10^{-7}$ M, y pH = 6,98.

A partir de este resultado concluimos que el pH es ligeramente menor que 7, como es de esperar para una disolución muy diluida y que la autoionización del agua contribuye a la concentración del ion hidronio casi diez veces más que el ácido fuerte.

17.5 Ácidos débiles y bases débiles

▶ En la mayor parte de los pH-metros de laboratorio se puede leer hasta 0,01 unidades de pH. En algunos pH-metros para trabajo de investigación puede leerse hasta 0,001 unidades, pero a menos que se tomen precauciones especiales, la lectura de un pH-metro puede no corresponder al pH verdadero.



En la Figura 17.7 se ilustran dos formas de comprobar que se ha producido la ionización en una disolución acuosa de un ácido: una es por el color de un indicador ácido-base y la otra por la respuesta de un pH-metro. El color rosa de la disolución en la Figura 17.7a indica que el pH del HCl 0,10 M es *menor de 1,2*. El pH-metro registra un valor de 1,0, justo lo que se espera para una disolución de un *ácido fuerte* con $[H_3O^+] = 0{,}10$ M. El color amarillo de la disolución de la Figura 17.7b indica que el pH del $HC_2H_3O_2$ 0,10 M (ácido acético) es *2,8 o mayor*. El pH-metro indica 2,8.

Así se ve que dos ácidos pueden tener molaridades idénticas pero diferentes valores de pH. La molaridad de un ácido indica simplemente que se puso esta cantidad en la disolución, pero $[H_3O^+]$ y el pH dependen de lo que *sucede* en la disolución. En las dos disoluciones se produce la autoionización del agua pero ésta es despreciable. La ionización del HCl, un ácido fuerte, puede suponerse que se produce de forma completa, como indica la Ecuación (17.5). Como ya se ha indicado previamente, la ionización del $HC_2H_3O_2$, un ácido débil, es una reacción reversible que alcanza una situación de equilibrio*.

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \qquad (17.11)$$

*Hemos estado escribiendo las ecuaciones de ionización de la forma ácido(1) + base(2) $\rightleftharpoons$ base(1) + + ácido(2). Aquí hemos escrito ácido(1) + base(2) $\rightleftharpoons$ ácido(2) + base(1) para resaltar el ion H_3O^+, la especie que normalmente es el objeto del cálculo.



▲ **FIGURA 17.7 Comparación entre ácidos fuertes y débiles**
El color del indicador azul de timol, que está presente en ambas disoluciones, depende del pH de la disolución.

$$\underset{\text{rojo}}{\mathbf{pH < 1{,}2}} < \underset{\text{naranja}}{\mathbf{pH < 2{,}8}} < \underset{\text{amarillo}}{\mathbf{pH}}$$

El fundamento del pH-metro se discutirá en la Sección 21.4. **A la izquierda,** una disolución de HCl 0,10 M con pH $\approx$ 1. **A la derecha,** una disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,10 M con pH $\approx$ 2,8.

La expresión de la constante de equilibrio para la reacción (17.11) es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \qquad (17.12)$$

De la misma manera que el pH es una forma abreviada de designar $[H_3O^+]$, el pK designa una constante de equilibrio. Es decir. **pK** $= -\log K$. Así para el ácido acético,

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1{,}8 \times 10^{-5}) = -(-4{,}74) = 4{,}74$$

Igual que sucede con otras constantes de equilibrio, cuanto mayor es el valor de K_a (o K_b para una base), mayor es el desplazamiento de la situación de equilibrio en el sentido directo de la reacción. Cuanto mayor es la ionización, mayores son las concentraciones de los iones producidos. Las constantes de ionización deben determinarse *experimentalmente.*

En la Tabla 17.3 se muestran algunos valores para ácidos débiles y bases débiles, y en el Apéndice D se encuentra una lista más extensa.



Ácido láctico

▲ Ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$.

Identificación de ácidos y bases débiles

Un gran número de ácidos débiles tienen la misma característica estructural que el ácido acético: un grupo —COOH como parte de la molécula. El *grupo carboxilo* es una característica común de muchos ácidos orgánicos, incluyendo los ácidos con importancia biológica, como el ácido láctico y los aminoácidos. Utilizaremos algunos ácidos carboxílicos como ejemplos en éste y en posteriores capítulos.

En general, para distinguir entre un ácido débil y un ácido fuerte, sólo se necesita recordar la media docena de ácidos fuertes que se encuentran en la Tabla 17.2, que son los ácidos fuertes más comunes. A menos que se informe de lo contrario, puede suponer que cualquier ácido que no se encuentre en la Tabla 17.2, es un ácido débil.



Glicina

▲ Glicina, NH_2CH_2COOH.

A primera vista, parece que las bases débiles son más difíciles de identificar que los ácidos débiles, ya que no hay un elemento característico como el H escrito al principio de la fórmula. Por otro lado, en la Tabla 17.3 se puede ver que todas las bases excepto una, la piridina, pueden considerarse como una molécula de amoníaco en la que se ha sustituido uno de los átomos de H por otro grupo ($-C_6H_5$, $-C_2H_5$, $-OH$, o $-CH_3$). La

TABLA 17.3 Constantes de ionización de algunos ácidos y bases débiles en agua a 25 °C

	Equilibrio de ionización	Constante de ionización K	pK
Ácido		K_a =	pK_a =
Ácido iódico	$HIO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IO_3^-$	$1,6 \times 10^{-1}$	0,80
Ácido cloroso	$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^-$	$1,1 \times 10^{-2}$	1,96
Ácido cloroacético	$HC_2H_2ClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_2ClO_2^-$	$1,4 \times 10^{-3}$	2,85
Ácido nitroso	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	$7,2 \times 10^{-4}$	3,14
Ácido fluorhídrico	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6,6 \times 10^{-4}$	3,18
Ácido fórmico	$HCHO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CHO_2^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Ácido benzoico	$HC_7H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_7H_5O_2^-$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
Ácido hidrazoico	$HN_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + N_3^-$	$1,9 \times 10^{-5}$	4,72
Ácido acético	$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Ácido hipocloroso	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	$2,9 \times 10^{-8}$	7,54
Ácido cianhídrico	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$6,2 \times 10^{-10}$	9,21
Fenol	$HOC_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$1,8 \times 10^{-12}$	11,74
Base		K_b =	pK_b =
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_5)_2NH_2^+ + OH^-$	$6,9 \times 10^{-4}$	3,16
Etilamina	$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$4,3 \times 10^{-4}$	3,37
Amoníaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hydroxilamina	$HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$	$9,1 \times 10^{-9}$	8,04
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1,5 \times 10^{-9}$	8,82
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$7,4 \times 10^{-10}$	9,13

Fuerza del ácido ↑

Fuerza de la base ↑



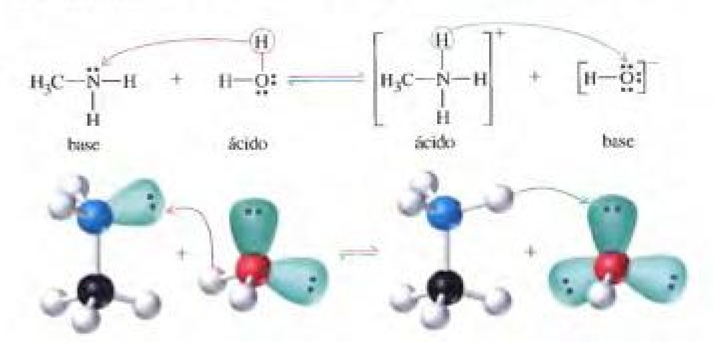
▲ Piridina, C_5H_5N.

sustitución de un átomo de H por un grupo metilo, $-CH_3$ se indica en las siguientes fórmulas estructurales,

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{N}-H \qquad H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-H$$

Amoníaco Metilamina

Se puede representar la ionización de la metilamina de la siguiente manera:



La expresión de la constante de ionización es

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = 4{,}2 \times 10^{-4} \quad (17.13)$$

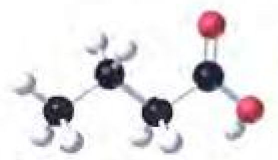
No todas las bases débiles contienen N, pero son tantas las que lo tienen que merece la pena recordar el comportamiento similar al amoníaco señalado aquí. Estas bases débiles derivadas del amoníaco se denominan *aminas*.

Ejemplos representativos

Para algunos estudiantes, los cálculos de equilibrios en disolución se encuentran entre los más difíciles de la química general. A veces la dificultad se encuentra en distinguir lo que es importante en un determinado problema. El número de diferentes tipos de cálculos parece muy elevado, aunque en realidad es bastante reducido. La clave en la resolución de los problemas de equilibrio se encuentra en ser capaces de imaginar lo que está sucediendo. Estas son algunas preguntas que debe hacerse.

- ¿Cuáles son las principales especies en disolución?
- ¿Cuáles son las reacciones químicas que las producen?
- ¿Hay alguna reacción que pueda despreciarse, como por ejemplo la autoionización del agua?
- ¿Se puede hacer alguna suposición que sirva para simplificar los cálculos del equilibrio?
- ¿Cuál es la respuesta razonable al problema? Por ejemplo, la disolución final, ¿debería ser ácida (pH < 7) o básica (pH > 7)?

En resumen, primero piense en el problema de forma *cualitativa*. A veces, incluso puede que no tenga que hacer ningún cálculo. A continuación organice los datos relevantes de manera clara y lógica; sólo con hacer esto puede estar en el camino correcto. Se recomienda escribir la ecuación química ajustada y utilizarla como base para una tabla ICE como se hizo en el Capítulo 16. De esta forma, muchos problemas que al principio pueden parecer nuevos, seguirán un modelo conocido. Busque otros puntos de apoyo según avance en este capítulo y en los dos capítulos siguientes.



▲ Ácido butírico, $CH_3CH_2CH_2COOH$.

EJEMPLO 17.5

Determinación del valor de K_a a partir del pH de una disolución de un ácido débil. El ácido butírico, $HC_4H_7O_2$, se utiliza en la obtención de compuestos que se emplean en jarabes y sabores artificiales. Se encuentra que una disolución acuosa de $HC_4H_7O_2$ 0,250 M tiene un pH de 2,72. Determine K_a para el ácido butírico.

$$HC_4H_7O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_4H_7O_2^- \qquad K_a = ?$$

Solución

Para el $HC_4H_7O_2$, K_a es probablemente mucho mayor que K_w. Por tanto, podemos suponer que la autoionización del agua es despreciable y que la ionización del ácido butírico es la única fuente de H_3O^+. Vamos a tratar la situación como si primero se disolviera el $HC_4H_7O_2$ en forma molecular y después las moléculas se ionizaran hasta que se alcanzara el equilibrio. Primero, representaremos las concentraciones de H_3O^+ y $C_4H_7O_2^-$ en el equilibrio por x M.

	$HC_4H_7O_2$ + H_2O ⇌	H_3O^+	+ $C_4H_7O_2^-$
conc. inicial:	0,250 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. equil:	$(0{,}250 - x)$ M	x M	x M

El valor de x *no* es conocido, pero es $[H_3O^+]$ en disolución y podemos calcularlo a partir del pH.

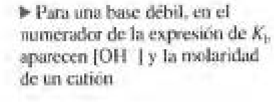
$$\log[H_3O^+] = -pH = -2{,}72$$
$$[H_3O^+] = 10^{-2{,}72} = 1{,}9 \times 10^{-3} = x$$

Ahora podemos obtener el valor de K_a a partir de la siguiente expresión al sustituir el valor conocido de x.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_4H_7O_2^-]}{[HC_4H_7O_2]} = \frac{x \cdot x}{0,250 - x} = \frac{(1,9 \times 10^{-3})(1,9 \times 10^{-3})}{0,250 - (1,9 \times 10^{-3})} = 1,5 \times 10^{-5}$$

Observe que el supuesto inicial era correcto, K_a es mucho mayor que K_w.

Ejemplo práctico A: El ácido hipocloroso, HOCl, se utiliza en el tratamiento del agua y como desinfectante en las piscinas. Una disolución de HOCl 0,150 M tiene un pH de 4,18. Determine K_a para el ácido hipocloroso.


▶ Para una base débil, en el numerador de la expresión de K_b aparecen $[OH^-]$ y la molaridad de un catión.

Ejemplo práctico B: La droga cocaína es un alcaloide. Los alcaloides se detectan por su sabor amargo, que es una indicación de sus propiedades básicas. La cocaína, $C_{17}H_{21}O_4N$, es soluble en agua hasta 0,17 g/100 mL de disolución y la disolución saturada tiene un pH = 10,08. ¿Cuál es el valor de K_b para la cocaína?

$$C_{17}H_{21}O_4N + H_2O \rightleftharpoons C_{17}H_{21}O_4NH^+ + OH^- \qquad K_b = ?$$

El Ejemplo 17.6 presenta un problema frecuente que implica ácidos débiles y bases débiles: el cálculo del pH de una disolución de molaridad conocida. El cálculo implica siempre una ecuación de segundo grado pero muy a menudo podemos hacer una hipótesis para simplificarla ahorrando tiempo y esfuerzo.

EJEMPLO 17.6

Cálculo del pH de una disolución de un ácido débil. Demuestre de forma cuantitativa que el pH de una disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M debería ser aproximadamente el valor indicado en el pH-metro en la Figura 17.7, es decir, pH ≈ 2,8.

Solución

Sabemos que en este caso K_a es mucho mayor que K_w. De nuevo vamos a tratar la situación como si el $HC_2H_3O_2$ primero se disolviera en forma molecular y después se ionizara hasta alcanzar el equilibrio. En este caso x es una cantidad desconocida que debemos obtener mediante una solución algebraica.

	$HC_2H_3O_2$ + H_2O ⇌	H_3O^+ +	$C_2H_3O_2^-$
conc. inicial:	0,100 M	—	—
cambios:	−x M	+x M	+x M
conc. equil:	(0,100 − x) M	x M	x M

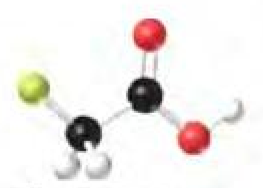
$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x \cdot x}{0,100 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Podríamos resolver esta ecuación como una ecuación de segundo grado, pero, para simplificar, vamos a hacer una aproximación que es válida muy frecuentemente. Suponga que x es muy pequeño comparado con 0,100. Es decir, suponga que $(0,100 - x) \approx 0,100$.

$$x^2 = 0,100 \times 1,8 \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-6}$$
$$x = [H_3O^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-6}} = 1,3 \times 10^{-3}\,M$$

Ahora debemos comprobar la hipótesis utilizada: 0,100 − 0,0013 = 0,099 ≈ 0,100. Nuestra hipótesis es válida hasta el 1 por ciento (1%), es decir, que puede utilizarse para cálculos que impliquen dos o tres cifras significativas. Finalmente,

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = -(-2,89) = 2,89$$


▲ Ácido fluoroacético, CH_2FCOOH.

Ejemplo práctico A: La fuerza de los ácidos carboxílicos aumenta sustituyendo los átomos de hidrógeno unidos al carbono por átomos de halógeno. Demuestre que el pH de una disolución



▲ Ácido acetilsalicílico, $C_6H_4(OOCCH_3)COOH$.

de ácido fluoroacético $HC_2H_2FO_2$ 0,100 M, es más bajo que el calculado en el Ejemplo 17.6 para $HC_2H_3O_2$ 0,100 M.

$$HC_2H_2FO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_2FO_2^- \qquad K_a = 2{,}6 \times 10^{-3}$$

Ejemplo práctico B: El ácido acetilsalicílico, $HC_9H_7O_4$, es el componente activo de la aspirina. Causa el malestar de estómago que algunas personas sienten cuando toman aspirina. Dos tabletas de aspirina extrafuerte, con 500 mg de ácido acetilsalicílico cada una, se disuelven en 325 mL de agua. ¿Cuál es el pH de esta disolución?

$$HC_9H_7O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_9H_7O_4^- \qquad K_a = 3{,}3 \times 10^{-4}$$

EJEMPLO 17.7

Límites de una aproximación. ¿Cuál es el pH de una disolución de CH_3NH_2(aq) 0,00250 M?. Para la metilamina, $K_b = 4{,}2 \times 10^{-4}$.

Solución

Podemos empezar describiendo el equilibrio de ionización con el formato habitual.

	CH_3NH_2 + H_2O ⇌	$CH_3NH_3^+$ +	OH^-
conc. inicial:	0,00250 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. equil:	$(0{,}00250 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]} = \frac{x \cdot x}{0{,}00250 - x} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

Ahora supongamos que x es mucho menor que 0,00250 y que $0{,}00250 - x \approx 0{,}00250$.

$$\frac{x^2}{0{,}00250} = 4{,}2 \times 10^{-4} \qquad x^2 = 1{,}1 \times 10^{-6} \qquad [OH^-] = x = 1{,}0 \times 10^{-3}\,M$$

El valor de x es aproximadamente la mitad de 0,00250, demasiado grande para despreciarlo.

$$\frac{0{,}0010}{0{,}00250} \times 100\% = 40\%$$

Nuestra hipótesis falla, de manera que debemos aplicar un método más exacto. Esto significa resolver la ecuación de *segundo grado*.

$$\frac{x^2}{0{,}00250 - x} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 + (4{,}2 \times 10^{-4}x) - (1{,}1 \times 10^{-6}) = 0$$

$$x = \frac{(-4{,}2 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(4{,}2 \times 10^{-4})^2 + 4 \times 1{,}1 \times 10^{-6}}}{2}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(-4{,}2 \times 10^{-4}) \pm (2{,}1 \times 10^{-3})}{2} = 8{,}4 \times 10^{-4}\,M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log(8{,}4 \times 10^{-4}) = 3{,}08$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 3{,}08 = 10{,}92$$

RECUERDE que la relación $pH + pOH = pK_w$ puede utilizarse porque los equilibrios:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

se cumplen simultáneamente. Es decir, el mismo valor de $[OH^-]$ satisface las expresiones de equilibrio para ambas reacciones. ▶

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el pH de $HC_2H_2FO_2$(aq) 0,015 M?

$$HC_2H_2FO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_2FO_2^- \qquad K_a = 2{,}6 \times 10^{-3}$$

Ejemplo práctico B: La piperidina es una base que se encuentra en cantidades pequeñas en la pimienta negra. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa que contiene 114 mg de piperidina en 315 mL de disolución?

$$C_5H_{11}N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_{11}NH^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}6 \times 10^{-3}$$



▲ Piperidina, $C_5H_{10}NH$.



¿Está preguntándose ...?

¿Cómo calcular el pH de una disolución muy diluida de un ácido débil?

Piense que esta cuestión es similar a la expuesta en el Apartado anterior *¿Está preguntándose...?* de este Capítulo, excepto en que aquí el ácido en cuestión es débil, representado por HA, en lugar de fuerte. El método inicial es semejante: escriba dos ecuaciones que representen las fuentes de H_3O^+, e indique las concentraciones de las diferentes especies en disolución.

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Molaridad: $x \quad x$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Molaridad: $M - y \quad y \quad y$

El principal objetivo es determinar $[H_3O^+]$ en la disolución, que es $x + y$. A partir de $[H_3O^+]$, podremos obtener fácilmente el pH.
La primera tarea es resolver un sistema de dos ecuaciones en x e y. Las dos ecuaciones son

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (x + y) \times x = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x + y) \times y}{(M - y)}$$

Observe los tres siguientes puntos en estas ecuaciones. (1) Puede haber sólo un valor de $[H_3O^+]$ en la disolución, que es $(x + y)$, que aparece en las dos ecuaciones. (2) La concentración estequiométrica del ácido es M, la molaridad, y la concentración de equilibrio es $[HA] = M - y$. El valor numérico de M depende de cada caso particular. (3) De forma semejante, el valor numérico de K_a depende de cada caso particular.

Obtenemos x a partir de la expresión de K_a

$$x = \frac{K_a(M - y)}{y} - y \quad \text{y} \quad x + y = \frac{K_a(M - y)}{y}$$

Cuando sustituimos estos valores de x y $(x + y)$ en la ecuación de K_w obtenemos

$$K_w = \frac{K_a(M - y)}{y} \times \left(\frac{K_a(M - y)}{y} - y\right) = 1{,}0 \times 10^{-14}$$

El valor de y que satisface esta ecuación no es difícil de obtener por el método de aproximaciones sucesivas que se ilustra en el Apéndice A.

Dejando al lector la resolución de este cálculo (*véase* el Ejercicio 93 del apartado Ejercicios avanzados y de recapitulación) encontrará que para el HCN $1{,}0 \times 10^{-5}$ M $(K_a = 6{,}2 \times 10^{-10})$, $y \cong 4{,}8 \times 10^{-8}$, $(x + y) \cong 1{,}3 \times 10^{-7}$, y pH $\cong$ 6,90. Este pH parece realmente razonable para una disolución muy diluida de un ácido débil en agua, justo por debajo del pH neutro 7,00.

Finalmente, podemos utilizar los resultados de la discusión anterior para establecer un criterio a la hora de despreciar la autoionización del agua en los cálculos. Cuando hacemos esto, estamos suponiendo que $y \gg x$, de forma que $y \approx x + y$, y $yx \approx (x + y)x = [H_3O^+][OH^-] = K_w$. Además, si $y \gg x$, entonces $y^2 \gg K_w$. ¿Para qué valores de y podemos decir que $y \gg x$? Vamos a tomar el valor máximo de x consistente con la aproximación de despreciar la autoionización del agua, que es 1/100 de y que, como se muestra a continuación significa que $[H_3O^+]$ debe ser mayor de 10^{-6} M.

$$y^2 > y \times x = y \times \frac{y}{100} = K_w = 1 \times 10^{-14}$$

$$y^2 > 1 \times 10^{-12} \quad \text{y} \quad y > 1 \times 10^{-6}$$

En los cálculos ácido-base, primero se deben aplicar las hipótesis simplificadoras, despreciar K_w y suponer que [HA] representa la molaridad del ácido. Después debe comprobarse que la respuesta para $[H_3O^+]$ es mayor que 1×10^{-6} M y el criterio que se muestra en el siguiente apartado.

Hipótesis simplificadoras

La hipótesis habitual es suponer que un ácido o base débil permanece prácticamente sin ionizar, de forma que $M - x \approx M$. En general esta hipótesis es válida si la molaridad del ácido débil, M_A, o de la base débil, M_B, supera el valor de K_a o K_b como mínimo en un factor de 100. Es decir,

$$\frac{M_A \text{ (o } M_B)}{K_a \text{ (o } K_b)} > 100$$

En cualquier caso, es importante comprobar la validez de cualquier hipótesis introducida. Si la hipótesis es buena con un porcentaje de desviación pequeño, menor del 5%, se suele considerar válida. En el Ejemplo 17.6, la hipótesis simplificadora era buena en un 1%, pero en el Ejemplo 17.7 se desviaba el 40%.

Grado de ionización

Podemos describir en qué medida se produce la ionización de un ácido débil o base débil determinando el grado de ionización o el porcentaje de ionización. Es conveniente introducir el símbolo genérico HA para cualquier ácido débil y A^- para la base conjugada del ácido HA.

Para la ionización $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$, el **grado de ionización** es la fracción de moléculas de ácido que se ionizan. Así, si la ionización de HA 1,00 M produce $[H_3O^+] = [A^-] = 0{,}05$ M, el grado de ionización $= 0{,}05\text{ M}/1{,}00\text{ M} = 0{,}05$. El **porcentaje de ionización** da la proporción de moléculas ionizadas expresada en porcentaje.

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{\text{Molaridad del } H_3O^+ \text{ obtenida a partir de HA}}{\text{Molaridad inicial de HA}} \times 100\% \qquad (17.14)$$

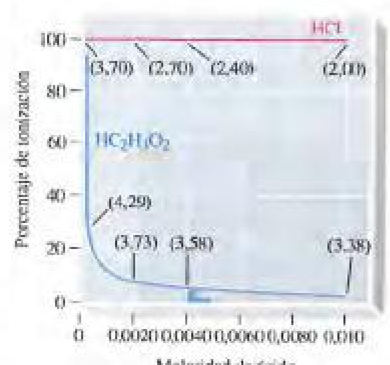
Un ácido débil con un grado de ionización de 0,05 tiene un porcentaje de ionización del 5%.

En la Figura 17.8 se compara el porcentaje de ionización y la molaridad de la disolución para un ácido débil y un ácido fuerte. El Ejemplo 17.8 muestra mediante cálculos que el grado de ionización de un ácido débil o de una base débil *aumenta* al hacerse la disolución *más diluida*, un hecho que también se puede demostrar por un simple análisis de la reacción de ionización.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

En el equilibrio, el número de moles del ácido HA, n_{HA}, el número de moles de H_3O^+, $n_{H_3O^+}$, y el número de moles de A^-, n_{A^-}, se encuentran presentes en un volumen de V litros; la expresión de K_a es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(n_{H_3O^+}/V)(n_{A^-}/V)}{n_{HA}/V} = \frac{(n_{H_3O^+})(n_{A^-})}{n_{HA}} \times \frac{1}{V}$$



▶ **FIGURA 17.8**
Porcentaje de ionización de un ácido en función de la concentración
En el intervalo de concentración que se muestra, el HCl, un ácido fuerte, está ionizado el 100 %. El porcentaje de ionización del $HC_2H_3O_2$, un ácido débil, aumenta desde aproximadamente el 4 % en 0,010 M hasta prácticamente el 100 % cuando la disolución es extremadamente diluida. Observe que en las disoluciones muy diluidas los dos ácidos tendrían prácticamente el mismo pH.

Cuando se diluye la disolución, el volumen V aumenta, $1/V$ disminuye, y la razón $(n_{H_3O^+})(n_{A^-})/n_{HA}$ debe aumentar para mantener constante el valor de K_a. Esto requiere que $n_{H_3O^+}$ y n_{A^-} aumenten y que n_{HA} disminuya, lo que significa un aumento en el grado de ionización.

EJEMPLO 17.8

Determinación del porcentaje de ionización en función de la concentración de un ácido débil. ¿Cuál es el porcentaje de ionización del ácido acético en disolución $HC_2H_3O_2$ 1,0 M, 0,10 M, y 0,010 M ?

Solución

Vamos a utilizar el formato ICE para describir la disolución de $HC_2H_3O_2$ 1,0 M.

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$

	$HC_2H_3O_2$	H_3O^+	$C_2H_3O_2^-$
conc. inicial:	1,0 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. equil:	$(1,0 - x)$ M	x M	x M

Necesitamos calcular $x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-]$. Para hacer esto, vamos a hacer la aproximación habitual: $1,0 - x \approx 1,0$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x \cdot x}{1,0 - x} = \frac{x^2}{1,0} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5}} = 4,2 \times 10^{-3}\ M$$

El porcentaje de ionización del $HC_2H_3O_2$ 1,0 M es

$$\%\ \text{ionización} = \frac{[H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} \times 100\% = \frac{4,2 \times 10^{-3}\ M}{1,0\ M} \times 100\% = 0,42\%$$

Los cálculos para el $HC_2H_3O_2$ 0,10 M y $HC_2H_3O_2$ 0,010 M son muy semejantes y conducen a los resultados:

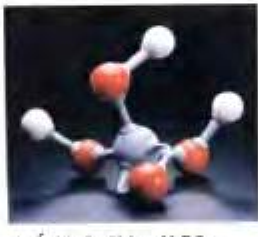
$HC_2H_3O_2$ 0,10 M está ionizado en un 1,3%; $HC_2H_3O_2$ 0,010 M está ionizado en un 4,2%.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el grado de ionización del ácido fluorhídrico en HF 0,20 M y en HF 0,020 M?

Ejemplo práctico B: El ácido láctico es una sustancia que se acumula en la sangre y los músculos durante la actividad física. Una disolución acuosa 0,0284 M de este ácido está ionizada un 6,7%. Determine el valor de K_a para el ácido láctico.

$$HC_3H_5O_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_5O_3^- \qquad K_a = ?$$

17.6 Ácidos polipróticos



▲ Ácido fosfórico, H_3PO_4.

Todos los ácidos que se muestran en la Tabla 17.3 son ácidos *monopróticos* débiles, lo que significa que sus moléculas sólo tienen un átomo de H ionizable, aunque tengan más de un átomo de H. Pero algunos ácidos tienen más de un átomo de H ionizable por molécula, son los **ácidos polipróticos.** En la Tabla 17.4 se muestran las constantes de ionización para algunos de estos ácidos. En el Apéndice D se encuentran listados adicionales. Utilizaremos el ácido fosfórico, H_3PO_4 como ejemplo.

TABLE 17.4 Constantes de ionización de algunos ácidos polipróticos

Ácido	Equilibrios de ionización	Constantes de ionización, K	pK
Sulfhídrico[a]	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$K_{a_1} = 1{,}0 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 7{,}00$
	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$	$pK_{a_2} = 19{,}0$
Carbónico[b]	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7}$	$pK_{a_1} = 6{,}36$
	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$	$pK_{a_2} = 10{,}33$
Fosfórico	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$K_{a_1} = 7{,}1 \times 10^{-3}$	$pK_{a_1} = 2{,}15$
	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 6{,}3 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7{,}20$
	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$K_{a_3} = 4{,}2 \times 10^{-13}$	$pK_{a_3} = 12{,}38$
Sulfuroso[c]	$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$	$K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$	$pK_{a_1} = 1{,}89$
	$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$	$K_{a_2} = 6{,}2 \times 10^{-8}$	$pK_{a_2} = 7{,}21$
Sulfúrico[d]	$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$	K_{a_1} = muy grande	$pK_{a_1} < 0$
	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$K_{a_2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$	$pK_{a_2} = 1{,}96$

Fuerza del ácido

[a] El valor de K_{a_2} del H_2S que se encuentra con más frecuencia en la bibliografía más antigua es alrededor de 1×10^{-14}, pero la evidencia actual indica que el valor debe ser considerablemente más pequeño.

[b] El H_2CO_3 no puede aislarse; está en equilibrio con H_2O y CO_2 disuelto. El valor de K_{a_1} que se da es en realidad para la reacción

$$CO_2(aq) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

Generalmente, las disoluciones acuosas de CO_2 se tratan *como* si el $CO_2(aq)$ primero se convirtiera en H_2CO_3 y después se produjera la ionización del H_2CO_3.

[c] El H_2SO_3 es una especie hipotética que no se puede aislar. El valor que se muestra para K_{a_1} es en realidad para la reacción

$$SO_2(aq) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

[d] El H_2SO_4 está completamente ionizado en la primera etapa.

Ácido fosfórico

El ácido fosfórico, H_3PO_4, es el segundo ácido comercial más importante, después del ácido sulfúrico. La producción anual en los Estados Unidos supera los 10 millones de toneladas. Su principal aplicación es la fabricación de fertilizantes fosfatados. Además, en la industria alimentaria se utilizan fosfatos de sodio, potasio y calcio.

La molécula de H_3PO_4 tiene *tres* átomos de H ionizables, es un ácido *triprótico*. Se ioniza en tres etapas y podemos escribir una ecuación de ionización para cada etapa con una expresión para la constante de ionización K_a con su valor característico.

$$(1)\quad H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}1 \times 10^{-3}$$

$$(2)\quad H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

$$(3)\quad HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

Hay una explicación inmediata para la magnitud relativa de las constantes de ionización, es decir el orden $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$. Cuando se produce la ionización en la etapa (1) se separa un protón (H^+) del ion ($H_2PO_4^-$) con carga 1−. En la etapa (2), el protón se separa del ion (HPO_4^{2-}) con carga 2−, una separación más difícil. Como consecuencia, la

constante de ionización de la segunda etapa es menor que la de la primera. En la etapa (3), la ionización es todavía más difícil.

Se pueden señalar tres ideas clave sobre la ionización del ácido fosfórico, como se ilustra en el Ejemplo 17.9.

1. K_{a_1} es mucho mayor que K_{a_2} y K_{a_3} lo que implica que prácticamente todos los iones H_3O^+ proceden únicamente de la primera etapa de ionización.
2. El ion $H_2PO_4^-$ formado en la primera ionización se ioniza tan poco que podemos suponer que $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$ en la disolución.
3. $[HPO_4^{2-}] \approx K_{a_2}$, independientemente de la molaridad del ácido*.

Aunque el apartado (1) parece esencial si los apartados (2) y (3) son válidos, no es fundamental como pudiera parecer en un principio. Incluso para ácidos polipróticos cuyos valores de K_a no difieren mucho en las sucesivas ionizaciones, $[H_3O^+]$ con frecuencia se determina casi exclusivamente a partir de la expresión de K_{a_1} y los apartados (2) y (3) siguen siendo válidos. Si el ácido poliprótico es débil en su primera etapa de disociación, la concentración del anión producido en esta etapa será mucho menor que la molaridad del ácido y la concentración de $[H_3O^+]$ adicional producida en la segunda ionización permanece despreciable.

EJEMPLO 17.9

Cálculo de las concentraciones de los iones de un ácido poliprótico en disolución. Para una disolución de H_3PO_4 3,0 M, calcule: **(a)** $[H_3O^+]$; **(b)** $[H_2PO_4^-]$; **(c)** $[HPO_4^{2-}]$; y **(d)** $[PO_4^{3-}]$.

Solución

(a) Como K_{a_1} es mucho mayor que K_{a_2}, vamos a suponer que todo el H_3O^+ se forma en la *primera* etapa de ionización. Esto equivale a pensar en el H_3PO_4 como si fuera un ácido monoprótico, considerando sólo la ionización de la primera etapa.

	H_3PO_4 + H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$H_2PO_4^-$
conc. inicial:	3,0 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
después de la primera ionización:	$(3,0 - x)$ M	x M	x M

▶ En el supuesto $3,0 - x \approx 3,0$, $x = 0,14$, que es el 4,7 % de 3,0. Este es aproximadamente el máximo error que puede tolerarse para que una aproximación sea aceptable.

Siguiendo el supuesto habitual de que x es mucho más pequeño que 3,0 y que $3,0 - x \approx 3,0$, se obtiene

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{x \cdot x}{(3,0 - x)} = \frac{x^2}{3,0} = 7,1 \times 10^{-3}$$

$$x^2 = 0,021 \qquad x = [H_3O^+] = 0,14\ M.$$

(b) Del apartado (*a*), $x = [H_2PO_4^-] = [H_3O^+] = 0,14$ M.

(c) Para calcular $[H_3O^+]$ y $[H_2PO_4^-]$, se supuso que la segunda ionización es despreciable. Pero aquí lo que tenemos que considerar es la segunda ionización, aunque sea muy débil; de lo contrario no tendríamos ninguna fuente de iones HPO_4^{2-}. Podemos representar la segunda ionización como se indica en la siguiente tabla. *Observe fundamentalmente cómo intervienen los resultados de la primera ionización.* Empezamos con una disolución en la que $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+] =$ $= 0,14$ M.

	$H_2PO_4^-$ + H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	HPO_4^{2-}
a partir de la primera ionización:	0,14 M	0,14 M	—
cambios:	$-y$ M	$+y$ M	$+y$ M
después de la segunda ionización:	$(0,14 - y)$ M	$(0,14 + y)$ M	y M

* Si suponemos que $[H_2PO_4^-] = [H_3O^+]$, la expresión de la segunda ionización se simplifica a

$$\frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_{a_2}$$

Como la concentración del anión producido en la segunda etapa de ionización de un ácido poliprótico es igual a K_{a_2}, puede utilizarse este valor para obtener el resultado directamente. ▶

Si suponemos que y es mucho más pequeño que 0,14, entonces $(0{,}14 + y) \approx (0{,}14 - y) \approx 0{,}14$. Esto conduce a

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(0{,}14 + y)(y)}{(0{,}14 - y)} = \frac{(0{,}14)(y)}{(0{,}14)} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

$$y = [HPO_4^{2-}] = 6{,}3 \times 10^{-8}\ M.$$

Observe que la aproximación es válida.

(d) El ion PO_4^{3-} se forma solamente en la tercera etapa de ionización. Cuando escribimos la expresión de la constante de ionización de este ácido, vemos que ya hemos calculado las concentraciones de todos los iones excepto la del $[PO_4^{3-}]$. Sencillamente podemos obtener $[PO_4^{3-}]$ a partir de la expresión de K_{a_3}.

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{0{,}14 \times [PO_4^{3-}]}{6{,}3 \times 10^{-8}} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{4{,}2 \times 10^{-13} \times 6{,}3 \times 10^{-8}}{0{,}14} = 1{,}9 \times 10^{-19}\ M.$$

Ejemplo práctico A: El ácido malónico, $HOOCCH_2COOH$, es un ácido diprótico utilizado en la fabricación de barbitúricos.

$$HOOCCH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HOOCCH_2COO^- \qquad K_{a_1} = 1{,}4 \times 10^{-3}$$

$$HOOCCH_2COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OOCCH_2COO^- \qquad K_{a_2} = 2{,}0 \times 10^{-6}$$

Calcule $[H_3O^+]$, $[HOOCCH_2COO^-]$, y $[^-OOCCH_2COO^-]$ en una disolución 1,00 M de ácido malónico.

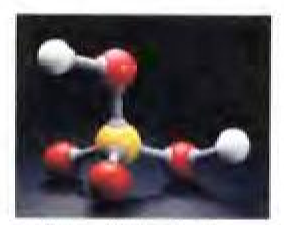
Ejemplo práctico B: El ácido oxálico es un ácido diprótico que se encuentra en las hojas del ruibarbo y otras plantas.

$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a_1} = ?$$

$$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \qquad K_{a_2} = ?$$

Una disolución acuosa de $H_2C_2O_4$ 1,05 M tiene un pH = 0,67. La concentración de ion oxalato libre en esta disolución es $[C_2O_4^{2-}] = 5{,}3 \times 10^{-5}$ M. Calcule los valores de K_{a_1} y K_{a_2} para el ácido oxálico.

Un caso algo diferente: el H_2SO_4



▲ Ácido sulfúrico, H_2SO_4.

El ácido sulfúrico se diferencia de la mayor parte de los ácidos polipróticos en un aspecto importante: es un ácido *fuerte* en su primera ionización y un ácido *débil* en la segunda. La ionización es completa en la primera etapa, lo que significa que en la mayor parte de las disoluciones de $H_2SO_4(aq)$, $[H_2SO_4] \approx 0$ M. Así, si una disolución de H_2SO_4 es 0,50 M, podemos tratarla como si fuera 0,50 M de H_3O^+ y 0,50 M de HSO_4^- inicialmente. Después podemos calcular la concentración de H_3O^+ y SO_4^{2-} que se produce a partir de la ionización de HSO_4^-.

EJEMPLO 17.10

Cálculo de las concentraciones de los iones en disoluciones de ácido sulfúrico: una ionización de ácido fuerte seguida de una ionización de ácido débil. Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$, y $[SO_4^{2-}]$ en H_2SO_4 0,50 M.

Solución

Vamos a utilizar un método semejante al del Ejemplo 17.9.

	H_2SO_4 + H_2O ⟶	H_3O^+ +	HSO_4^-
conc. inicial:	0,50 M	—	—
cambios:	−0,50 M	+0,50 M	+0,50 M
después de la primera ionización:	≈0	0,50 M	0,50 M

	HSO_4^- + H_2O ⇌	H_3O^+ +	SO_4^{2-}
a partir de la primera ionización:	0,50 M	0,50 M	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
depués de la segunda ionización:	$(0,50 - x)$ M	$(0,50 + x)$ M	x M

Necesitamos considerar únicamente la expresión de la constante de ionización de K_{a_2}. Si suponemos que x es mucho más pequeño que 0,50, entonces $(0{,}50 + x) \approx (0{,}50 - x) \approx 0{,}50$ y

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{(0{,}50 + x)\cdot x}{(0{,}50 - x)} = \frac{0{,}50 \cdot x}{0{,}50} = 1{,}1 \times 10^{-2}$$

Los resultados, entonces, son

$$[H_3O^+] = 0{,}50 + x = 0{,}51\ M; \qquad [HSO_4^-] = 0{,}50 - x = 0{,}49\ M$$
$$[SO_4^{2-}] = x = K_{a_2} = 0{,}011\ M$$

Ejemplo práctico A: Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$, y $[SO_4^{2-}]$ en H_2SO_4 0,20 M.

Ejemplo práctico B: Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$, y $[SO_4^{2-}]$ en H_2SO_4 0,020 M.

(*Sugerencia*: ¿es válido suponer que $[HSO_4^-] = [H_3O^+]$?)

Un método general para los cálculos de equilibrios en disolución

Suponga que necesitamos determinar la molaridad estequiométrica del H_2SO_4(aq) que se necesita para obtener una disolución con pH = 2,15. Podríamos empezar calculando la concentración del ion hidronio en la disolución: $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,15} = 7{,}1 \times 10^{-3}$ M. ¿Qué deberíamos hacer después? No podríamos seguir un método semejante al del Ejemplo 17.6 porque el H_2SO_4 *no es* un ácido monoprótico. Tendríamos que utilizar un método como los indicados en los apartados anteriores *¿Está preguntándose...?* de este capítulo. Sin embargo, hay una alternativa que merece la pena considerar, alternativa que es muy adecuada para todo tipo de cálculos de equilibrios en disolución. El método tiene la siguiente estructura.

1. Identifique las especies presentes que se encuentren en cualquier cantidad que sea significativa en disolución, excluyendo las moléculas de agua. Considere las concentraciones de estas especies como incógnitas.
2. Escriba las ecuaciones en las que estas especies participan. El número de ecuaciones que implican estas especies debe coincidir con el número de incógnitas. Las ecuaciones son de tres tipos.
   (a) expresiones de constantes de equilibrio
   (b) ecuaciones de balances de materia
   (c) condición de electroneutralidad
3. Resuelva el sistema de ecuaciones para resolver las incógnitas.

Vamos a aplicar este método a la disolución mencionada de H_2SO_4(aq) en la primera frase de esta sección.

Especies posibles:

$$H_2SO_4,\ H_3O^+,\ HSO_4^-,\ SO_4^{2-},\ OH^-$$

Podemos eliminar H_2SO_4 porque su ionización es completa en la primera etapa. También podemos eliminar OH^- porque $[OH^-]$ es muy pequeña en una disolución *ácida* que tiene un pH = 2,15.

Incógnitas:

$$[H_3O^+],\ [HSO_4^-],\ [SO_4^{2-}],\ \text{y M [la molaridad del } H_2SO_4\text{(aq)]}$$

Podemos eliminar $[H_3O^+]$ porque conocemos su valor a partir de pH = 2,15: $[H_3O^+] = 0,0071$ M. Así, quedan tres incógnitas y necesitamos tres ecuaciones.

Ecuaciones:

(a) La expresión de K_a para la ionización $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$ es decir:

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,1 \times 10^{-2}$$

(b) El balance de materia justifica que la suma de las concentraciones de las especies que contienen azufre debe ser igual a la molaridad estequiométrica del H_2SO_4(aq).

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = x \text{ M}$$

(c) La condición de neutralidad simplemente verifica que la disolución no tiene carga neta. La suma de las cargas positivas debe ser igual a la suma de las cargas negativas. Podemos sumar estas cargas en unidades mol/litro. Por ejemplo, como hay una carga positiva por cada ion H_3O^+, el número de moles por litro de carga positiva es el mismo que el número de moles por litro de H_3O^+: 0,0071 M. Multiplicamos $[SO_4^{2-}]$ por *dos* porque cada ion SO_4^{2-} lleva dos unidades de carga negativa.

$$[H_3O^+] = [HSO_4^-] + (2 \times [SO_4^{2-}]) = 0,0071$$

Resolución de las ecuaciones:

Resolviendo la ecuación (c) para $[HSO_4^-]$: $[HSO_4^-] = 0,0071 - 2[SO_4^{2-}]$. Sustituya este resultado junto con $[H_3O^+] = 0,0071$, en la ecuación (a) y obtenga la expresión

$$\frac{0,0071 \times [SO_4^{2-}]}{0,0071 - 2[SO_4^{2-}]} = 1,1 \times 10^{-2}$$

Resuelva esta ecuación para obtener $[SO_4^{2-}] = 0,0027$ M. Después sustituya este resultado en la ecuación (c) para obtener $[HSO_4^-] = 0,0017$ M. Finalmente, de acuerdo con la ecuación (b), $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = 0,0044$ M. La molaridad requerida es 0,0044 M de H_2SO_4.

RECUERDE ▶ que aunque este método proporciona un camino rápido para obtener una solución en un cálculo de equilibrio, se puede necesitar más información para llegar a una respuesta sin un esfuerzo excesivo. Por ejemplo, las respuestas a las cuestiones generales propuestas en la Sección 17.5 pueden apuntar la forma de simplificar la solución algebraica.

Comprobación:

Normalmente hay formas de comprobar si una respuesta obtenida por este método es razonable. En este caso, podemos determinar fácilmente el intervalo de pH posible para el H_2SO_4 0,0044 M. Si el ácido se ioniza sólo en la primera etapa, $[H_3O^+] = 0,0044$ M (pH = 2,36); si la segunda etapa de ionización también es completa, $[H_3O^+] = 0,0088$ M (pH = 2,06). El pH observado, 2,15, se encuentra en este intervalo.

El método alternativo señalado aquí es ideal para el cálculo computerizado. Además, como las manipulaciones adicionales necesarias para convertir las concentraciones estequiométricas a actividades pueden incorporarse en los cálculos, las soluciones obtenidas son generalmente más exactas y más rápidas de obtener que las obtenidas por métodos tradicionales.

17.7 Los iones como ácidos y como bases

Hasta este momento, se ha señalado el comportamiento de las moléculas neutras como ácidos (por ejemplo, HCl, $HC_2H_3O_2$, H_3PO_4) o como bases (por ejemplo, NH_3, CH_3NH_2). Sin embargo, se ha visto que los iones también pueden actuar como ácidos o como bases. Así, en la segunda y las siguientes etapas de ionización de un ácido poliprótico, un anión actúa como un ácido.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K = K_{a_2} = 6,3 \times 10^{-8}$$

Ahora vamos a ver cómo se puede describir cada una de las siguientes reacciones como una reacción ácido-base.

$$\underset{\text{ácido(1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{base(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base(1)}}{NH_3} + \underset{\text{ácido(2)}}{H_3O^+} \qquad (17.15)$$

$$\underset{\text{base(1)}}{C_2H_3O_2^-} + \underset{\text{ácido(2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido(1)}}{HC_2H_3O_2} + \underset{\text{base(2)}}{OH^-} \qquad (17.16)$$

En la reacción (17.15), el NH_4^+ es un *ácido*, cediendo un protón al agua, una *base*. En esta reacción se describe el equilibrio mediante la *constante de ionización ácido* del ion amonio, NH_4^+.

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = ? \qquad (17.17)$$

En la expresión (17.17), dos de los términos de concentración, $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$ son los mismos que en la expresión de K_b para el NH_3, la base conjugada de NH_4^+. Parece que la K_a para NH_4^+ y K_b para NH_3 deberían tener alguna relación entre sí, y así es. La forma más fácil de ver esto es multiplicar el numerador y el denominador de (17.17) por $[OH^-]$. El producto $[H_3O^+] \times [OH^-]$ es el producto iónico del agua, K_w, que se muestra en rojo. Los otros términos representan la *inversa* de K_b para NH_3. El valor obtenido, $5{,}6 \times 10^{-10}$, es el valor de K_a que faltaba en la expresión (17.17).

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

El resultado que acabamos de obtener es una consecuencia importante de la teoría de Brønsted-Lowry.

El producto de las constantes de ionización de un ácido y su base conjugada es igual al producto iónico del agua.

$$K_a\,(\text{ácido}) \times K_b\,(\text{su base conjugada}) = K_w$$
$$K_b\,(\text{base}) \times K_a\,(\text{su ácido conjugado}) = K_w \qquad (17.18)$$

En la reacción (17.16) el $C_2H_3O_2^-$ actúa como *base* aceptando un protón del agua, un *ácido*. Aquí, el equilibrio se describe mediante la *constante de ionización básica* del ion acetato, $C_2H_3O_2^-$, y con la expresión (17.18), podemos evaluar K_b.

$$K_b = \frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{K_w}{K_a(HC_2H_3O_2)} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

En muchas tablas de constantes de ionización, sólo se incluyen valores de K_a, tanto para moléculas neutras como para iones. Los valores de sus conjugados se pueden obtener con la Ecuación (17.18).

Hidrólisis

Hemos visto que en agua pura a 25 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M y el pH = 7,00. *El agua pura tiene pH neutro.* Cuando se disuelve NaCl en agua a 25 °C, se produce la disociación completa en sus iones Na^+ y Cl^- y el pH de la disolución permanece a 7,00. Se puede representar este hecho con la ecuación

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \longrightarrow \text{no hay reacción}$$



▲ **FIGURA 17.9 Los iones como ácidos y bases**
Cada una de estas disoluciones 1 M contienen el indicador azul de bromotimol, que tiene los siguientes colores:

pH < 7	pH = 7	pH > 7
amarillo	verde	azul

(izquierda)	**(centro)**	**(derecha)**
$NH_4Cl(aq)$ es ácida	$NaCl(aq)$ es neutra	$NaC_2H_3O_2(aq)$ es básica

Cuando se añade NH_4Cl al agua el pH disminuye por debajo de 7, como se muestra en la Figura 17.9. Esto significa que $[H_3O^+] > [OH^-]$ en la disolución. Debe tener lugar una reacción que produzca H_3O^+.

$$Cl^- + H_2O \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

La reacción entre NH_4^+ y H_2O no es sustancialmente diferente a otras reacciones ácido-base. Sin embargo, una reacción entre un ion y el agua, con frecuencia se denomina reacción de **hidrólisis.** Se dice que el ion amonio se *hidroliza* (y el ion cloruro no).

Cuando el acetato de sodio se disuelve en agua, el pH aumenta por encima de 7 (*véase* la Figura 17.9c). Esto significa que en la disolución $[OH^-] > [H_3O^+]$. Aquí, el ion acetato se hidroliza.

$$Na^+ + H_2O \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

El pH de disoluciones salinas

Estamos ahora en disposición de hacer predicciones *cualitativas* y cálculos *cuantitativos* en relación a los valores de pH de las disoluciones acuosas de las sales. Para cualquiera de estos objetivos, observe que la hidrólisis tiene lugar sólamente cuando se produce una reacción química donde se obtiene un ácido débil o una base débil. Son útiles las siguientes generalizaciones.

- Las sales de ácidos fuertes y bases fuertes (por ejemplo, NaCl), *no se hidrolizan*. La disolución tiene pH = 7.
- Las sales de bases fuertes y ácidos *débiles* (por ejemplo, $NaC_2H_3O_2$), *se hidrolizan*: pH > 7. (El *anión* actúa como una *base*.)
- Las sales de bases *débiles* y ácidos fuertes (por ejemplo, NH_4Cl), *se hidrolizan*: pH < 7. (El *catión* actúa como un *ácido*.)
- La sales de bases *débiles* y ácidos *débiles* (por ejemplo, $NH_4C_2H_3O_2$), *se hidrolizan*. (Los cationes son ácidos y los aniones son bases. Sin embargo, que la disolución sea ácida o básica, depende de los valores relativos de K_a y K_b de los iones.)

EJEMPLO 17.11

Predicciones cualitativas sobre las reacciones de hidrólisis. Indique si las siguientes disoluciones son ácidas, básicas o si tienen pH neutro: **(a)** $NaOCl(aq)$; **(b)** $KCl(aq)$; **(c)** $NH_4NO_3(aq)$.

Solución

(a) Los iones presentes son Na^+, que no se hidroliza y OCl^- que sí lo hace. El ion OCl^- es la base conjugada del $HOCl$ y forma una disolución básica.

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

(b) Los iones K^+ y Cl^- no se hidrolizan. El KCl (aq) es neutro, es decir, pH = 7.

(c) El ion NH_4^+ se hidroliza pero el NO_3^- no lo hace (el HNO_3 es un ácido fuerte).

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

En este caso, $[H_3O^+] > [OH^-]$, y la disolución es ácida.

Ejemplo práctico A: Indique si cada una de las siguientes disoluciones 1,0 M tiene pH ácido, básico o neutro: **(a)** $CH_3NH_3^+NO_3^-(aq)$; **(b)** $NaI(aq)$; **(c)** $NaNO_2(aq)$.

Ejemplo práctico B: Una disolución acuosa que contiene iones $H_2PO_4^-$ tiene un pH aproximado de 4,7. Escriba las ecuaciones para *dos* reacciones del $H_2PO_4^-$ con agua e indique la reacción que se produce en mayor extensión

EJEMPLO 17.12

Cálculo de las constantes de ionización para las reacciones de hidrólisis. El nitrito de sodio, $NaNO_2$, y el benzoato de sodio, $NaC_7H_5O_2$, se utilizan como conservantes alimentarios. Si se comparan disoluciones de estas dos sales con la misma molaridad, ¿cuál tendrá el pH *más alto*?

Solución

Cada una de estas sustancias es la sal de una base fuerte (NaOH) y un *ácido débil*. Los aniones se ionizan como *bases*, haciendo que sus disoluciones sean algo básicas.

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^- \qquad K_b(NO_2^-) = ?$$

$$C_7H_5O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_7H_5O_2 + OH^- \qquad K_b(C_7H_5O_2^-) = ?$$

Nuestro objetivo es determinar los valores de K_b, ninguno de los cuales está incluido en las tablas de este capítulo. En la Tabla 17.3 se incluyen los valores de K_a para los ácidos conjugados. Podemos utilizar la Ecuación (17.18) para escribir

$$K_b \text{ del } NO_2^- = \frac{K_w}{K_a(HNO_2)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{7,2 \times 10^{-4}} = 1,4 \times 10^{-11}$$

$$K_b \text{ del } C_7H_5O_2^- = \frac{K_w}{K_a(HC_7H_5O_2)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,3 \times 10^{-5}} = 1,6 \times 10^{-10}$$

Vemos que el valor de K_b del $C_7H_5O_2^-$ es aproximadamente diez veces mayor que el valor de K_b del NO_2^-. Es de esperar que el ion benzoato se hidrolice en mayor grado que el ion nitrito, dando una disolución con $[OH^-]$ mayor. Una disolución de benzoato de sodio debería ser más básica y tener un pH más alto que una disolución de nitrito de sodio de la misma concentración.

Ejemplo práctico A: Las bases orgánicas cocaína ($pK_b = 8,41$) y codeína ($pK_b = 7,95$) reaccionan con ácido clorhídrico para formar sales (de manera semejante a la formación de NH_4Cl por la reacción de NH_3 y HCl). Si se comparan disoluciones de las siguientes sales, con la misma molaridad, ¿qué disolución tendría el pH más alto: clorhidrato de cocaína, $C_{17}H_{21}O_4NH^+Cl^-$, o clorhidrato de codeína, $C_{18}H_{21}ClO_3NH^+Cl^-$?

Ejemplo práctico B: Indique si la disolución de $NH_4Cl(aq)$ es ácida, básica o neutra y explique el fundamento de su predicción.

▶ Las disoluciones que contienen el ion cianuro deben manejarse con extremada precaución. Deben manejarse únicamente en una campana extractora y el operario llevar ropa de protección.

EJEMPLO 17.13

Cálculo del pH de una disolución en la que se produce hidrólisis. El cianuro de sodio es una sustancia extremadamente venenosa pero tiene aplicaciones muy útiles en la metalurgia del oro y la plata y en el depósito de metales por electrólisis. Las disoluciones acuosas de los cianuros son especialmente peligrosas si se acidifican debido al desprendimiento del gas tóxico cianuro de hidrógeno, HCN(g). Las disoluciones de NaCN(aq), ¿tienen normalmente pH ácido, básico o neutro? ¿Cuál es el pH de una disolución de NaCN(aq) 0,50 M?

Solución

El ion Na^+ no se hidroliza pero el ion CN^- da lugar a una disolución básica, como se verá a continuación. Llamamos $[OH^-] = x$ en la tabla de las concentraciones de las especies presentes en la reacción de hidrólisis.

	CN^- + H_2O	$\rightleftharpoons$ HCN	+ OH^-
conc. inicial:	0,50 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. equil.:	$(0,50 - x)$ M	x M	x M

Para obtener el valor de K_b necesitamos la Ecuación (17.18).

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

Ahora podemos volver a los datos de la tabla.

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{x \cdot x}{0,50 - x} = \frac{x^2}{0,50} - x = 1,6 \times 10^{-5}$$

▶ El símbolo ≪ significa "mucho menor que".

A continuación, vamos a hacer una simplificación que ya se ha utilizado otras veces: $x \ll 0,50$ y $0,50 - x \approx 0,50$.

▶ El valor de x: $2,8 \times 10^{-3}$ es menor que el 1% de 0,500 M, y nuestra hipótesis es válida.

$$x^2 = 0,50 \times 1,6 \times 10^{-5} = 0,80 \times 10^{-5} = 8,0 \times 10^{-6}$$
$$x = [\text{OH}^-] = (8,0 \times 10^{-6})^{1/2} = 2,8 \times 10^{-3}$$
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(2,8 \times 10^{-3}) = 2,55$$
$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 2,55 = 11,45$$

Ejemplo práctico A: El fluoruro de sodio, NaF, se encuentra en la composición de algunas pastas de dientes como agente anticaries. ¿Cuál es el pH del NaF(aq) 0,10 M?

Ejemplo práctico B: El pH de una disolución acuosa de NaCN se encuentra que es 10,38. ¿Cuál es el valor de $[CN^-]$ en esta disolución?

17.8 Estructura molecular y carácter ácido-base

Hasta ahora hemos tratado una serie de aspectos de la química ácido-base, tanto cualitativa como cuantitativamente. Todavía no se han contestado algunas cuestiones fundamentales, tales como: ¿por qué el HCl es un ácido fuerte mientras que el HF es un ácido débil?, ¿por qué el ácido acético (CH_3COOH) es un ácido más fuerte que el etanol (CH_3CH_2OH) pero más débil que el ácido cloroacético ($ClCH_2COOH$)?

Estas cuestiones implican la fuerza relativa de los ácidos, y en esta sección se examinará la relación entre la fuerza de los ácidos y las bases, y la estructura molecular.

Fuerza de los ácidos binarios

Como el comportamiento ácido requiere la pérdida de un protón por ruptura de enlace, es de esperar que la fuerza de los ácidos esté relacionada con la energía del enlace. Sin embargo, es una simplificación excesiva intentar relacionar la acidez de los ácidos binarios HX con la mera ruptura del enlace H—X. En principio, las energías de enlace se ba-

san en la disociación de especies en fase gaseosa y aquí se trata de la disociación de especies en disolución. Sin embargo, parece razonable que cuanto más fuerte sea el enlace H—X, *más débil* debe ser el ácido y los enlaces fuertes están caracterizados por longitudes de enlace cortas y energías de disociación elevadas. Para los ácidos binarios de Grupo 17, las longitudes de enlace *disminuyen* y las energías de disociación de enlace *aumentan* en el siguiente orden

	HI		**HBr**		**HCl**		**HF**
longitud de enlace:	160,9	>	141,4	>	127,4	>	91,7 pm
energía de disociación de enlace:	297	<	368	<	431	<	569 kJ/mol

y la fuerza de los ácidos *disminuye* en el orden

$$\begin{array}{c} \textbf{HI} \quad \textbf{HBr} \quad \textbf{HCl} \qquad \textbf{HF} \\ K_a = \underbrace{10^9 > 10^8 > 1{,}3 \times 10^6}_{\text{fuerte}} > \underbrace{6{,}6 \times 10^{-4}}_{\text{débil}} \end{array}$$

Es de esperar que el HF sea un ácido más débil que el resto de los haluros de hidrógeno, pero el que sea mucho más débil siempre se ha considerado una anomalía. La justificación de este comportamiento se centra en la tendencia del HF a formar enlaces de hidrógeno (*recuerde* la Figura 13.27). Por ejemplo, en el HF(aq) los pares de iones se mantienen juntos mediante fuertes enlaces de hidrógeno, haciendo que la concentración de H_3O^+ libre no sea tan grande como cabría esperar.

$$HF + H_2O \longrightarrow \underset{\text{par iónico}}{(F^- \ldots H_3O^+)} \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

Cuando se compara la fuerza de los ácidos binarios de un *período*, el factor determinante es la polaridad del enlace. Cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad (ΔEN) en el enlace H—X, más polar es dicho enlace. Se podría esperar que la cesión de un H^+ a una base se produzca más fácilmente desde un enlace polar, donde ya existen las cargas iónicas parciales, que desde un enlace no polar.

	CH_4		NH_3		H_2O		HF
ΔEN:	0,4	<	0,9	<	1,4	<	1,9

Los compuestos CH_4 y NH_3 no tienen propiedades ácidas en agua. La acidez del agua es muy limitada ($K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$), y el HF es un ácido de fuerza moderada ($K_a = 6{,}6 \times 10^{-4}$).

Fuerza de los oxoácidos

▶ El término oxoácido se definió en el Capítulo 3.

Para describir la fuerza relativa de los oxoácidos, necesitamos centrarnos en la atracción de los electrones del enlace O—H hacia el átomo central. La atracción por los electrones del enlace O—H está favorecida por los siguientes factores: (1) una electronegatividad (EN) alta del átomo central y (2) un número elevado de átomos de O terminales en la molécula del ácido.

Ni la molécula de HOCl ni la de HOBr tienen ningún átomo de O terminal. La mayor diferencia entre los dos ácidos es que el Cl es ligeramente más electronegativo que el Br. Como era de esperar, el HOCl es más ácido que el HOBr.

$$\begin{array}{cc} H—\ddot{\underset{..}{O}}—\ddot{\underset{..}{Cl}}: & H—\ddot{\underset{..}{O}}—\ddot{\underset{..}{Br}}: \\ EN_{Cl} = 3{,}0 & EN_{Br} = 2{,}8 \\ K_a = 2{,}9 \times 10^{-8} & K_a = 2{,}1 \times 10^{-9} \end{array}$$

Para comparar la fuerza de los ácidos H_2SO_4 y H_2SO_3, hay que considerar algo más que el átomo central, que es el S en los dos ácidos.

$K_{a_1} \approx 10^3$ $\qquad$ $K_{a_1} = 1{,}3 \times 10^{-2}$

Podríamos esperar que un átomo de O terminal muy electronegativo tienda a atraer electrones de los enlaces O—H, debilitando los enlaces y aumentando la acidez de la molécula. Como el H_2SO_4 tiene *dos* átomos de O terminales y el H_2SO_3 sólo tiene uno, es de esperar que el efecto de atracción de los electrones sea mayor en el H_2SO_4. Como resultado, el H_2SO_4 debe ser un ácido más fuerte que el H_2SO_3.

Fuerza de los ácidos orgánicos

Terminaremos esta discusión sobre la relación entre la estructura molecular y la fuerza de un ácido con una breve consideración sobre los ácidos orgánicos. Primero considere el caso del etanol y el ácido acético. Ambos tienen un grupo O—H unido a un átomo de carbono, pero el ácido acético es un ácido mucho más fuerte que el etanol.

Ácido acético $\qquad$ Etanol

$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ $\qquad$ $K_a = 1{,}3 \times 10^{-16}$

Para explicar la gran diferencia en la acidez de estos dos compuestos, podemos decir que la elevada electronegatividad del átomo de O terminal en el ácido acético atrae a los electrones del enlace O—H. El enlace se debilita y cede un protón (H^+) más fácilmente a la base. El ácido acético es más ácido que el etanol. Hay otra explicación más satisfactoria que se centra en los aniones que se forman en la ionización.

Ion acetato $\qquad$ Ion etóxido

Podemos escribir dos estructuras aceptables para el ion acetato, y estas estructuras indican que cada enlace carbono-oxígeno es un enlace de orden "$\frac{3}{2}$" y cada átomo de O lleva "$\frac{1}{2}$" de la unidad de carga negativa. En resumen, la unidad de carga negativa de exceso en el CH_3COO^- se dispersa. Esta ordenación reduce la capacidad de los dos átomos de O de unirse a un protón y hace que el ion acetato sea sólamente una base débil de Brønsted-Lowry. Por el contrario, en el ion etóxido, la unidad de carga negativa se localiza en un único átomo de O. El ion etóxido es una base mucho más fuerte que el ion acetato. Cuanto más fuerte sea la base conjugada, más débil es el ácido correspondiente.

La longitud de la cadena de carbono en un ácido carboxílico tiene poco efecto sobre la fuerza del ácido, como se puede ver comparando el ácido acético y el octanoico.

CH_3COOH $\qquad$ $CH_3(CH_2)_6COOH$

ácido acético: $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ $\qquad$ ácido octanoico: $K_a = 1{,}3 \times 10^{-5}$

Sin embargo, la fuerza del ácido puede estar muy afectada por otros átomos o grupos de átomos sustituidos en la cadena de carbono. Si en el ácido acético, sustituimos uno de los átomos de H unidos al carbono por un átomo de Cl, el resultado es el ácido cloroacético.

```
     Cl  O
     |   ‖
  H—C—C—O—H
     |
     H
```

Ácido cloroacético
$K_a = 1,4 \times 10^{-3}$

El átomo de Cl, muy electronegativo, ayuda a atraer los electrones del enlace O—H. Este enlace se debilita, el protón se pierde con más facilidad y este ácido es más fuerte que el ácido acético. Este efecto disminuye rápidamente cuando aumenta la distancia entre el átomo o grupo atómico sustituido y el enlace O—H en un ácido orgánico.

El Ejemplo 17.14 ilustra algunos de los factores que afectan a la fuerza de los ácidos, discutidos en esta sección.

EJEMPLO 17.14

Identificación de los factores que afectan a la fuerza de los ácidos. Explique cuál es el ácido más fuerte de cada una de las siguientes parejas.

```
                :Ö:                              :Ö:
                 |                                |
(a)  (I) H—Ö—P—Ö—H            o  (II) :Ö—Cl—Ö—H
                 |
                :Ö—H

          H   H   Ö:                      H  :Cl:  Ö:
          |   |   ‖                       |   |    ‖
(b)  (I) :Cl—C—C—C—Ö—H        o  (II) H—C—C—C—Ö—H
          |   |                           |   |
          H   H                           H   H
```

Solución

(a) El ácido fosfórico, H_3PO_4, tiene cuatro átomos de O y el ácido $HClO_3$ tiene tres, pero lo que debemos considerar es el número de átomos de O *terminales*, no el número total de átomos de O de la molécula. El $HClO_3$ tiene *dos* átomos de O terminales y el H_3PO_4 tiene *uno*. Además, el átomo de Cl (EN = 3,0) es mucho más electronegativo que el átomo de P (EN = 2,1). Estos hechos apuntan a que el ácido clórico (II) es el más fuerte de los dos ácidos. ($K_a \approx 5 \times 10^2$ para el $HClO_3$ y $K_{a_1} = 7,1 \times 10^{-3}$ para el H_3PO_4.)

(b) El átomo de Cl atrae a los electrones más fuertemente cuando está unido directamente al grupo carboxilo. El compuesto (II) (ácido 2-cloropropanoico, $K_a = 1,4 \times 10^{-3}$) es un ácido más fuerte que el compuesto (I) (ácido 3-cloropropanoico, $K_a = 1,0 \times 10^{-4}$).

Ejemplo práctico A: Explique cuál es el ácido más fuerte, HNO_3 o $HClO_4$; CH_2FCOOH o $CH_2BrCOOH$.

(*Sugerencia:* escriba las posibles estructuras de Lewis).

Ejemplo práctico B: Explique cuál es el ácido más fuerte, H_3PO_4 o H_2SO_3; CCl_3CH_2COOH o CCl_2FCH_2COOH.

(*Sugerencia:* escriba las posibles estructuras de Lewis).

Fuerza de las aminas como bases

El factor fundamental que afecta a la fuerza de una amina como base está relacionado con la capacidad del par solitario de electrones del átomo de N para formar enlace con un protón tomado de un ácido. Cuando un átomo o grupo de átomos más electronegativo que el H sustituye a uno de los átomos de H del NH_3, el grupo negativo retira densidad electrónica del átomo de N. Los electrones del par solitario no pueden formar enlace con un protón tan fuertemente y la base es más débil. Así, la bromoamina, en la que el átomo de bromo electronegativo está unido al grupo amino (NH_2), es una base *más débil* que el amoníaco.

Amoníaco, $pK_b = 4,74$ Bromoamina, NH_2Br, $pK_b = 7,61$

Las cadenas de hidrocarburos tienen poca capacidad de retirar electrones. Cuando se unen al grupo amino, los valores de pK_b son comparables a los del amoníaco (en realidad un poco más bajos).

Amoníaco $pK_b = 4,74$ Metilamina CH_3NH_2, $pK_b = 3,38$ Etilamina $CH_3CH_2NH_2$, $pK_b = 3,37$

Un efecto adicional de retirada de electrones se observa en las aminas derivadas del anillo de benceno o estructuras relacionadas. Tales aminas se denominan aminas *aromáticas*. La ciclohexilamina, $C_6H_{11}NH_2$, procede del ciclohexano, C_6H_{12}, que es un alcano de seis carbonos que forma un anillo en lugar de una cadena. La anilina, $C_6H_5NH_2$, procede del benceno, C_6H_6, que es una molécula con forma de anillo de seis carbonos con insaturación en los enlaces carbono-carbono. Los electrones asociados con esta insaturación se dice que están *deslocalizados*. Las siguientes estructuras indican que, en alguna medida, incluso los electrones de los pares solitarios del grupo NH_2 participan en la "dispersión" de los electrones deslocalizados. Las flechas curvas indican el movimiento progresivo de electrones alrededor del anillo.

La retirada de densidad de carga electrónica del grupo NH_2 hace que la anilina sea una base mucho más débil que la ciclohexilamina. Los átomos de H enlazados a los átomos de carbono del anillo no se muestran en las siguientes estructuras.

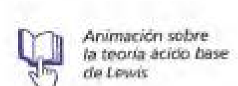
Ciclohexilamina, $pK_b = 3,36$ Anilina, $pK_b = 9,13$

La sustitución en la anilina de un átomo de H enlazado al anillo, por un átomo o grupo muy electronegativo, hace que se retire mayor densidad electrónica del grupo NH_2 reduciendo aún más la fuerza de la base. Además, cuanto más próximo esté el sustituyente del anillo del grupo NH_2, mayor es el efecto.

para-Cloroanilina, pK_b = 10,01   *orto*-Cloroanilina, pK_b = 11,36

17.9 Ácidos y bases de Lewis

En la sección anterior se presentaron las ideas sobre las estructuras moleculares de los ácidos y las bases. G. N. Lewis propuso en 1923 una teoría ácido-base estrechamente relacionada con el enlace y la estructura. La teoría ácido-base de Lewis no está limitada a reacciones que impliquen H^+ y OH^-, sino que extiende los conceptos ácido-base a las reacciones en gases y sólidos. Es especialmente importante para describir algunas reacciones entre moléculas orgánicas.


Animación sobre la teoría ácido base de Lewis

Un **ácido de Lewis** es una especie (un átomo, ion o molécula) que es un *aceptor* de pares de electrones, y una **base de Lewis** es una especie que es un *dador* de pares de electrones. Una reacción entre un ácido de Lewis (A) y una base de Lewis (B:) conduce a la formación de un enlace covalente entre ellos. El producto de una reacción ácido-base de Lewis se denomina un **aducto** (o *compuesto de adición*). La reacción puede representarse como

$$B: + A \longrightarrow B{:}A$$

donde B:A es el aducto. La formación de un enlace químico covalente mediante una especie dadora de un par de electrones a otra se denomina *coordinación* y el enlace del ácido y la base de Lewis se denomina *enlace covalente coordinado* (*véase* la Sección 11.2). En general, para identificar los *ácidos* de Lewis, deberíamos buscar especies con orbitales vacíos que puedan acomodar pares de electrones, y para las *bases* de Lewis, especies con pares de electrones solitarios disponibles para compartir.

Según estas definiciones, el ion OH^-, una base de Brønsted-Lowry, también es una base de Lewis debido a la presencia de pares solitarios de electrones sobre el átomo de O. Así también el NH_3 es una base de Lewis. Por otro lado, el HCl, no es un ácido de Lewis: no es un aceptor de pares de electrones. Sin embargo, podemos considerar que el HCl produce H^+ y el ion H^+ sí es un ácido de Lewis, ya que forma un enlace covalente coordinado con un par de electrones disponible.


Modelo para la molécula H_3N—BF_3

Se podría esperar que son ácidos de Lewis las sustancias con una capa de valencia incompleta. Cuando se forma un enlace covalente coordinado con una base de Lewis, se completa el octeto. Un buen ejemplo del octeto es la reacción entre el BF_3 y el NH_3.

$$H_3N{:} + BF_3 \longrightarrow H_3N{-}BF_3$$

El enlace en el aducto H_3N—BF_3 puede describirse por el solapamiento de orbitales sp^3 de los átomos de N y de B mediante los dos electrones cedidos por el átomo de N. ▶



La reacción de la cal (CaO) con dióxido de azufre es una reacción importante para la reducción de las emisiones de SO_2 de las centrales térmicas de carbón. Esta reacción entre un sólido y un gas pone de manifiesto que las reacciones ácido-base de Lewis pueden ocurrir en todos los estados de la materia. La flecha roja curva pequeña en la reacción (17.19) sugiere que se reordena un par de electrones en la estructura de Lewis.

$$Ca^{2+}\,{:}\ddot{O}{:}^{2-} + SO_2 \longrightarrow Ca^{2+}\left[O{-}SO_2\right]^{2-} \qquad (17.19)$$

Una aplicación importante de la teoría ácido-base de Lewis implica la formación de *iones complejos*. Los iones complejos son iones poliatómicos que contienen un ion metálico central al que se unen otros iones o moléculas pequeñas. En disolución acuosa se forman los *iones metálicos hidratados* porque el agua actúa como una base de Lewis y el ion metálico como un ácido de Lewis. Las moléculas de agua se unen al ion metálico por medio de enlaces covalentes coordinados. Así, por ejemplo, cuando se añade $AlCl_3$ anhidro al agua la disolución resultante se calienta debido al calor desprendido en la formación del ion metálico hidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$ (*véase* la Figura 17.10).

▲ **FIGURA 17.10**
La estructura de Lewis de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ y una representación en un modelo de bolas y barras

La interacción entre el ion metálico y las moléculas de agua es tan fuerte que cuando la sal cristaliza en la disolución, las moléculas de agua cristalizan junto con el ion metálico formando la sal metálica hidratada $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$. En disolución acuosa, los iones metálicos hidratados pueden actuar como ácidos de Brønsted. Por ejemplo, la hidrólisis del Al^{3+} hidratado viene dada por

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

El enlace OH en una molécula de agua en el ion metálico hidratado se debilita. La razón es que al formarse el enlace covalente coordinado con el átomo de O del agua, el ion metálico atrae la densidad electrónica hacia él y hace que disminuya la densidad electrónica del enlace OH. Como consecuencia, la molécula de H_2O coordinada, puede ceder un H^+ a una molécula H_2O del disolvente (*véase* la Figura 17.11). La molécula de H_2O que se ha ionizado se convierte en OH^-, que permanece unido al Al^{3+}. La carga del ion complejo se reduce de 3+ a 2+. La ionización del $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, medida por el valor de su K_a y que se describe en la Figura 17.12, es fundamentalmente la misma que la del ácido acético ($K_a = 1{,}74 \times 10^{-5}$). Otros muchos iones metálicos se hidrolizan, especialmente los iones metálicos de transición. En los próximos capítulos se discutirán estos y otros iones metálicos hidratados que actúan como ácidos.



¿Está preguntándose ...?

¿Por qué los iones $Na^+(aq)$ no actúan como ácidos en disolución acuosa?

Si una disolución acuosa de un ion metálico es ácida depende principalmente de dos factores. El primero es la carga del catión; el segundo es el tamaño del ion. Cuanto mayor es la carga del catión, mayor es la capacidad del ion metálico para atraer la densidad electrónica del enlace O—H en una molécula de H_2O a su esfera de hidratación, favoreciendo la eliminación de un ion H^+. Cuanto más pequeño es el catión, más concentrada estará la carga positiva. Por tanto, para una carga positiva dada, cuanto más pequeño es el catión, más ácida es la disolución.

La razón de la carga y el volumen del catión se denomina *densidad de carga*.

$$\text{densidad de carga} = \frac{\text{carga iónica}}{\text{volumen iónico}}$$

Cuanto mayor es la densidad de carga, más efectivo es el ion metálico atrayendo la densidad electrónica del enlace O—H y más ácido es el catión hidratado. Un catión pequeño con una carga positiva muy concentrada es más capaz de atraer la densidad electrónica del enlace O—H que un catión mayor con una carga positiva menos concentrada.

Así, el ion Al^{3+}, pequeño (53 pm de radio iónico) y con una carga elevada, produce disoluciones ácidas, pero el catión Na^+, que es mayor (99 pm), con una carga de 1+, no aumenta la concentración de H_3O^+. De hecho, ninguno de los cationes del Grupo 1 produce disoluciones de acidez apreciable y sólamente el Be^{2+} y los elementos del Grupo 2 son suficientemente pequeños para que sus disoluciones sean ácidas ($pK_a = 5{,}4$).

Atención a... La lluvia ácida





▲ A la izquierda, una estatua de mármol de George Washington tal como se encontraba en 1935. A la derecha, la misma estatua 59 años después. Los efectos de la lluvia ácida son evidentes.

El agua pura tiene pH = 7 pero no el agua de lluvia, que es ácida. El pH natural del agua de lluvia debería ser aproximadamente 5,6. Sin embargo, en los últimos años, el agua que cae en el noreste de los Estados Unidos tiene un valor medio de 4,5. Se ha encontrado que a veces la lluvia tiene un pH más ácido todavía, y en una cierta ocasión, en 1982, en la costa oeste, el pH de la niebla fue 1,7. Vamos a considerar brevemente tanto las fuentes naturales de la acidez del agua de lluvia como la contribución de la actividad humana a la lluvia ácida.

El $CO_2(g)$ es un óxido ácido. Aunque el H_2CO_3 no puede aislarse, habitualmente se considera que el CO_2 reacciona con el agua para formar ácido carbónico. La acidez del agua de lluvia aumenta fundamentalmente debido a la primera ionización de este ácido.

$$CO_2(g) + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7}$$



Película sobre el dióxido de carbono actuando como ácido en agua

$$\left[Al(OH_2)_6\right]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \left[Al(OH)(OH_2)_5\right]^{2+} + H_3O^+$$

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

▲ **FIGURA 17.11 Hidrólisis de $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ produciéndose H_3O^+**
Una molécula de agua no coordinada elimina un protón de una molécula de agua coordinada.



▲ **FIGURA 17.12**
Propiedades ácidas de los iones metálicos hidratados
El color amarillo del indicador azul de bromotimol en una disolución de $Al_2(SO_4)_3(aq)$ indica que la disolución es ácida. El pH-metro da una medida más precisa del pH.

También se pueden formar iones complejos entre iones metálicos de transición y otras bases de Lewis, como el NH_3. Por ejemplo, el ion Zn^{2+} se combina con NH_3 para formar el ion complejo $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. El ion central Zn^{2+} acepta los electrones de la base de Lewis NH_3 para formar enlaces covalentes coordinados, luego es un ácido de Lewis. En el Capítulo 25 se discutirá la aplicación de la teoría ácido-base de Lewis a los iones complejos.

EJEMPLO 17.15

Identificación de los ácidos y bases de Lewis. De acuerdo con la teoría de Lewis, las dos reacciones siguientes son reacciones ácido-base. ¿Qué especie es el ácido y cuál la base?

(a) $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$

(b) $OH^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow HCO_3^-(aq)$

El agua de lluvia en equilibrio con el $CO_2(g)$ atmosférico a su presión parcial normal de 0,0037 atm, tiene un pH aproximado de 5,6.

En las tormentas con relámpagos se forma NO(g) mediante la reacción entre $N_2(g)$ y $O_2(g)$ en el aire a alta temperatura. A continuación el NO(g) se oxida en el aire a $NO_2(g)$ y se forma ácido nítrico por la reacción.

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(aq) + NO(g)$$

Entonces, el ácido nítrico que se produce de forma natural contribuye en alguna medida a la acidez de la lluvia. Sin embargo, es más importante el $HNO_3(aq)$ que se produce a partir de fuentes artificiales de NO(g), principalmente los procesos de combustión a alta temperatura en el aire, como ocurre en los motores de los automóviles y en las centrales térmicas. Por ejemplo, en el sur de California, donde los óxidos de nitrógeno están muy implicados en el smog fotoquímico, el HNO_3 es la contribución mayoritaria a la lluvia ácida. El ácido nítrico, por término medio, es la causa de aproximadamente la cuarta parte de la acidez de la lluvia ácida.

El $SO_2(g)$ es un constituyente de la atmósfera, pero normalmente sólo en cantidades de trazas, que se produce fundamentalmente por descomposiciones biológicas y la actividad volcánica. Sin embargo, las fuentes artificiales de $SO_2(g)$ son importantes y crean concentraciones más altas de las normales en muchas zonas. La fuente principal de SO_2 es la combustión de carbón que contiene azufre (hasta el 8% de S) en las centrales de energía eléctrica. Otra fuente es la extracción de algunos metales a partir de sus menas de sulfuro. En la atmósfera, el $SO_2(g)$ puede oxidarse por varias rutas a $SO_3(g)$ que es el anhídrido ácido del ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es la causa de más de la mitad de la acidez de la lluvia ácida.

Algunos efectos de la lluvia ácida son claramente visibles en las zonas urbanas, en particular, en la degradación de las estatuas, monumentos y edificios hechos de arenisca, caliza y mármol. En la India, los contaminantes ácidos del aire procedentes de las plantas industriales de los alrededores amenazan con destruir el Taj Mahal, famoso mausoleo de mármol con más de 350 años de antigüedad. Aunque los efectos ecológicos más serios son sobre las corrientes y lagos de agua dulce y sobre los bosques. Los peces y otras formas de vida acuática pueden desaparecer en los lagos ácidos. Para mantener los bosques sanos, el suelo debe proporcionar algunos nutrientes al mismo tiempo que inmoviliza otras especies como el Al^{3+} que interfiere con el ciclo nutricional de los árboles. El agua de lluvia ácida, a menudo elimina algunos nutrientes importantes de suelo y al mismo tiempo libera o moviliza especies no deseables del suelo.

Las medidas para reducir las emisiones de $SO_2(g)$ y NO(g) incluyen la utilización de combustibles de bajo contenido en azufre, el control de las temperaturas de combustión para reducir las emisiones de NO(g) e impedir la emisión de gases de escape no permitidos, por diferentes medios.

Solución

(a) En el BF_3, el átomo de B tiene un orbital vacío y un octeto incompleto. El ion fluoruro tiene un octeto de electrones en la capa exterior, por tanto el BF_3 es el ácido, el aceptor de pares de electrones. El ion F^- es el dador de pares de electrones, la base.

(b) Ya hemos identificado el ion OH^- como una base de Lewis, de forma que podríamos suponer que es la base y que el $CO_2(aq)$ es el ácido de Lewis. Podemos comprobar que esto es así mediante las siguientes estructuras de Lewis. De la misma manera que para la reacción (17.19), se necesita una redistribución de un par de electrones de uno de los dobles enlaces, como indica la flecha roja

$$H{-}\ddot{O}{:}^{-} + O{=}C{=}O \longrightarrow \left[H{-}\ddot{O}{-}C({-}\ddot{O}{:}){=}\ddot{O}\right]^{-}$$

Ejemplo práctico A: Identifique los ácidos y las bases de Lewis en las reacciones

(a) $BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3BNH_3$

(b) $Cr^{3+} + 6\,H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$

Ejemplo práctico B: Identifique los ácidos y bases de Lewis en las reacciones

(a) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$

(b) $SnCl_4 + 2\,Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$

(*Sugerencia*: escriba las posibles estructuras de Lewis para los reactivos y productos.)

Resumen

La teoría de Brønsted-Lowry describe un ácido como un dador de protones y una base como un aceptor de protones. En una reacción ácido-base, una base toma un protón (H^+) de un ácido. En general las reacciones ácido-base son reversibles, pero el equilibrio se desplaza en el sentido desde los ácidos y bases *más fuertes* hacia sus conjugados *más débiles*.

En agua pura y en disoluciones acuosas la autoionización tiene lugar en muy pequeña extensión, produciéndose iones H_3O^+ y OH^-, como indica la constante de equilibrio K_w. Los términos pH y pOH se utilizan con frecuencia para indicar las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en disolución acuosa. Los ácidos fuertes se ionizan por completo en disolución acuosa produciendo H_3O^+, y las bases fuertes se disocian por completo, produciendo OH^-. La ionización de los ácidos y las bases débiles es reversible y debe describirse mediante las constantes de ionización, K_a y K_b. En los ácidos polipróticos, a cada etapa de ionización se aplican las diferentes constantes K_{a_1}, K_{a_2}, ... En las reacciones de hidrólisis, entre iones y el agua, los iones reaccionan como ácidos débiles o bases débiles. Los cálculos que implican los equilibrios de ionización en muchos aspectos son semejantes a los descritos en el Capítulo 16, aunque son necesarias algunas consideraciones adicionales para los ácidos polipróticos.

La estructura y la composición molecular son la clave para saber si una sustancia es ácida, básica o anfiprótica. Además, la estructura molecular influye en la fuerza de un ácido o base. Por ejemplo, para determinar la fuerza de un ácido, debemos considerar los factores que afectan a la fuerza del enlace que se debe romper para ceder iones H^+. Para determinar la fuerza de una base, hay que considerar los factores que afectan a la capacidad del par de electrones para formar enlace con un protón.

La teoría ácido-base de Lewis considera un ácido como un aceptor de pares de electrones y una base como un dador de pares de electrones. Su mayor utilidad es en las situaciones que no se pueden describir mediante la transferencia de protones, por ejemplo, en las reacciones que implican gases y sólidos y en las reacciones entre compuestos orgánicos (que se considera en el Capítulo 27).

Ejemplo de recapitulación

A veces las cuestiones que resultan más difíciles no requieren cálculos largos, sino únicamente un buen conocimiento de los conceptos implicados. La siguiente cuestión requiere la aplicación de muchas de las ideas examinadas en este capítulo.

Se preparan varias disoluciones acuosas. *Sin consultar ninguna tabla del texto, clasifique* estas disoluciones en orden de pH *creciente*: NaBr 1,0 M, $HC_2H_3O_2$ 0,05 M (CH_3COOH), NH_3 0,05 M, $KC_2H_3O_2$ 0,02 M, $Ba(OH)_2$ 0,05 M, H_2SO_4 0,05 M, HI 0,10 M, NaOH 0,06 M, NH_4Cl 0,05 M y $HC_2H_2ClO_2$ 0,05 M ($CH_2ClCOOH$).

1. *Establezca el orden buscado.* El pH bajo corresponde a disoluciones muy ácidas. La clasificación de las disoluciones de acuerdo con el pH creciente significa empezar con la más ácida y seguir hasta la más básica.

2. *Para cada disolución, indique si es ácida, básica o neutra y por qué.* Por ejemplo:

ácida: $HC_2H_3O_2$ 0,05 M, H_2SO_4 0,05 M, HI 0,10 M, NH_4Cl 0,05 M, $HC_2H_2ClO_2$ 0,05 M

neutra: NaBr 1,0 M

básica: NH_3 0,05 M, $KC_2H_3O_2$ 0,02 M, $Ba(OH)_2$ 0,05 M, NaOH 0,06 M

3. *Clasifique las disoluciones en cada grupo. ¿Cuál es la más ácida, la siguiente más ácida, y así sucesivamente?*

ácida: para el ácido fuerte, HI 0,10 M, $[H_3O^+]$ = 0,10 M. En el H_2SO_4 0,05 M, 0,05 M < $[H_3O^+]$ < 0,10 M, porque el H_2SO_4 es un ácido fuerte en la primera ionización y débil en la segunda. La concentración $[H_3O^+]$ en $HC_2H_2ClO_2$ 0,05 M es mayor que en el $HC_2H_3O_2$ 0,05 M debido al efecto de atracción del átomo de Cl sobre los electrones del enlace O—H, pero en los dos ácidos débiles $[H_3O^+]$ < 0,05 M. La disolución de NH_4Cl 0,05 M es ácida porque el ion NH_4^+ se hidroliza aunque sólo débilmente. Por tanto, los valores relativos de pH para estos cinco ácidos son:

HI 0,10 M < H_2SO_4 0,05 M < $HC_2H_2ClO_2$ 0,05 M < $HC_2H_3O_2$ 0,05 M < NH_4Cl 0,05 M

neutra: en el NaBr 1,0 M, ni el Na^+ ni el Br^- se hidrolizan

básica: el $KC_2H_3O_2$ 0,02 M es débilmente básico porque el ion $C_2H_3O_2^-$ se hidroliza. El NH_3 0,05 M es una base débil pero más básica que el ion acetato. En el NaOH 0,06 M, $[OH^-]$ = 0,06 M, pero en el $Ba(OH)_2$ 0,05 M, $[OH^-] = 2 \times 0{,}05 = 0{,}10$ M. Por tanto los valores de pH relativos de las cuatro disoluciones básicas son:

$KC_2H_3O_2$ 0,02 M < NH_3 0,05 M < NaOH 0,06 M < $Ba(OH)_2$ 0,05 M

4. *Combine los tres grupos de resultados de la etapa 3 en una clasificación final de pH creciente.*

Respuesta: HI 0,10 M < H_2SO_4 0,05 M < $HC_2H_2ClO_2$ 0,05 M < $HC_2H_3O_2$ 0,05 M < NH_4Cl 0,05 M < NaBr 1,0 M < $KC_2H_3O_2$ 0,05 M < NH_3 0,05 M < NaOH 0,06 M < $Ba(OH)_2$ 0,05 M.

Términos clave

aceptor de protones (17.2)
ácido conjugado (17.2)
ácido de Lewis (17.9)
ácido poliprótico (17.6)
aducto (17.9)
anfiprótico 17.2)
autoionización (17.3)
base conjugada (17.2)
base de Lewis (17.9)
constante de ionización ácida, K_a (17.2)
constante de ionización básica, K_b (17.2)
dador de protones (17.2)
hidrólisis (17.7)
ion hidronio, H_3O^+ (17.2)
pH (17.3)
p*K* (17.5)
pOH (17.3)
porcentaje de ionización (17.5)
producto iónico del agua, K_w (17.3)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** K_w; **(b)** pH; **(c)** pK_a; **(d)** hidrólisis; **(e)** ácido de Lewis.

2. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos o procesos: **(a)** base conjugada; **(b)** porcentaje de ionización de un ácido o base; **(c)** autoionización; **(d)** comportamiento anfiprótico.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** ácido y base de Brønsted-Lowry; **(b)** $[H_3O^+]$ y pH; **(c)** K_a para NH_4^+ y K_b para NH_3; **(d)** efecto de nivelación y efecto de atracción de electrones.

4. De acuerdo con la teoría de Brønsted-Lowry, ¿cuáles de las siguientes especies espera que sean ácidas y cuáles básicas? **(a)** HNO_2; **(b)** OCl^-; **(c)** NH_2^-; **(d)** NH_4^+; **(e)** $CH_3NH_3^+$.

5. Escriba la fórmula de la base conjugada en la reacción de cada ácido con el agua: **(a)** HIO_3; **(b)** C_6H_5COOH; **(c)** HPO_4^{2-}; **(d)** $C_2H_5NH_3^+$.

6. Calcule $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ para cada disolución: **(a)** HNO_3 0,00165 M; **(b)** KOH 0,0087 M; **(c)** $Sr(OH)_2$ 0,00213 M; **(d)** HI $5{,}8 \times 10^{-4}$ M.

7. ¿Cuál es el pH de cada una de las siguientes disoluciones? **(a)** HCl 0.0045 M; **(b)** HNO_3 $6{,}14 \times 10^{-4}$ M; **(c)** NaOH 0,00683 M; **(d)** $Ba(OH)_2$ $4{,}8 \times 10^{-3}$ M.

8. *Sin hacer cálculos detallados*, ¿qué valor espera para $[H_3O^+]$ en H_2SO_4 0,10 M: 0,05 M, 0,10 M, 0,11 M, 0,20 M? Justifique su respuesta.

9. ¿Cuál es el pH de la disolución que se obtiene al mezclar 24,80 mL de HNO_3 0,248 M y 15,40 mL de KOH 0,394 M? (*Sugerencia*: ¿qué reacción tiene lugar?, la disolución final ¿es ácida, básica o neutra?)

10. Para una disolución de $CH_3NH_2(aq)$ 0,10 M, sólo una de las siguientes expresiones es correcta: (1) $[H_3O^+] = 0{,}10$ M; (2) $[OH^-] = 0{,}10$ M; (3) pH < 7; (4) pH < 13. Elija la correcta y justifique su respuesta.

11. Una muestra de 625 mL de una disolución acuosa que contiene 0,275 mol de ácido propiónico, $HC_3H_5O_2$, tiene $[H_3O^+] =$ 0,00239 M. ¿Cuál es el valor de K_a para el ácido propiónico?

$$HC_3H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_5O_2^- \qquad K_a = ?$$

12. Para la ionización de ácido fenilacético,

$$HC_8H_7O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_8H_7O_2^- \qquad K_a = 4{,}9 \times 10^{-5}$$

(a) ¿Cuál es la $[C_8H_7O_2^-]$ en $HC_8H_7O_2$ 0,186 M?

(b) ¿Cuál es el pH de $HC_8H_7O_2$ 0,121 M?

13. ¿Qué masa de ácido benzoico, $HC_7H_5O_2$ se debe disolver en 350,0 mL de agua para obtener una disolución con un pH = 2,85?

$$HC_7H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_7H_5O_2^- \qquad K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$$

14. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución acuosa de trimetilamina, $(CH_3)_3N$ si su pH = 11,12?

$$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^- \qquad K_b = 6{,}3 \times 10^{-5}$$

15. Para H_2CO_3 0,045 M, un ácido diprótico débil, calcule: **(a)** $[H_3O^+]$, **(b)** $[HCO_3^-]$, y **(c)** $[CO_3^{2-}]$. Utilice los datos de la Tabla 17.4 que sean necesarios.

16. Complete las siguientes ecuaciones en los casos en los que se produzca una reacción de hidrólisis. Indique los casos en los que no se produce reacción.

(a) $NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(b) $Na^+(aq) + NO_2^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(c) $K^+(aq) + C_7H_5O_2^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(d) $K^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + I^-(aq) + H_2O \longrightarrow$
(e) $C_6H_5NH_3^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O \longrightarrow$

17. Calcule el pH de una disolución acuosa de NH_4Cl 1,68 M.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

18. A partir de los datos de la Tabla 17.3, calcule el valor de **(a)** K_a para $C_5H_5NH^+$; **(b)** K_b para CHO_2^-; **(c)** K_b para $C_6H_5O^-$.

19. Calcule el pH de $NaC_2H_2ClO_2$ 2,05 M. Utilice los datos de la Tabla 17.3 cuando sea necesario.

20. Explique por qué el ácido tricloroacético, CCl_3COOH, es un ácido más fuerte que el ácido acético, CH_3COOH.

21. De los siguientes pares de ácidos, ¿cuál es el ácido más fuerte? Justifique su respuesta. **(a)** HBr o HI; **(b)** HOClO o HOBr; **(c)** $I_3CCH_2CH_2COOH$ o $CH_3CH_2CCl_2COOH$.

22. Indique si cada una de las siguientes especies es un ácido o una base de Lewis. **(a)** OH^-; **(b)** $(C_2H_5)_3B$; **(c)** CH_3NH_2.

23. Las dos reacciones siguientes son del tipo ácido-base de Lewis. ¿Cuál de los reactivos es el ácido y cuál es la base? Justifique la respuesta.

(a) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
(b) $Zn(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$

24. Indique cuál de las siguientes disoluciones acuosas 0,10 M tiene el pH más alto y cuál el más bajo. Justifique su razonamiento. **(a)** NH_4Cl, **(b)** NH_3, **(c)** $NaC_2H_3O_2$, **(d)** KCl.

Ejercicios

Teoría de Brønsted-Lowry de los ácidos y bases

25. Para cada una de las siguientes reacciones, identifique los ácidos y bases implicados en las reacciones directa e inversa.
(a) $HOBr + H_2O \rightleftharpoons OBr^- + H_3O^+$
(b) $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$
(c) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$
(d) $C_6H_5NH_3^+ + OH^- \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_2O$

26. ¿Cuáles de las siguientes especies son *anfipróticas* en disolución acuosa? Para cada especie anfiprótica, escriba dos ecuaciones representativas, una donde actúe como ácido y otra como base: OH^-, NH_4^+, H_2O, HS^-, NO_2^-, HCO_3^-, HBr

27. ¿Con cuál de las siguientes bases se producirá la disociación completa del ácido acético, $HC_2H_3O_2$, (reacción hacia la derecha): (1) H_2O; (2) NH_3; (3) Cl^-; (4) NO_3^-? Justifique su respuesta.

28. Represente la autoionización de los siguientes disolventes líquidos, de forma semejante a la Ecuación (17.6): **(a)** NH_3; **(b)** HF; **(c)** CH_3OH; **(d)** $HC_2H_3O_2$; **(e)** H_2SO_4.

29. Con ayuda de la Tabla 17.1, indique el sentido (directo o inverso) que esté favorecido en cada una de las siguientes reacciones ácido-base.
(a) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + NH_3$
(b) $HSO_4^- + NO_3^- \rightleftharpoons HNO_3 + SO_4^{2-}$
(c) $CH_3OH + C_2H_3O_2^- \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + CH_3O^-$

30. Con ayuda de la Tabla 17.1 indique el sentido (directo o inverso) que esté favorecido en cada una de las siguientes reacciones ácido-base.
(a) $HC_2H_3O_2 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + C_2H_3O_2^-$
(b) $HNO_2 + ClO_4^- \rightleftharpoons HClO_4 + NO_2^-$
(c) $H_2CO_3 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + HCO_3^-$

Ácidos fuertes, bases fuertes y pH

31. Calcule el valor de $[H_3O^+]$ y el pH de una disolución saturada de $Ba(OH)_2(aq)$ que contiene 3,9 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ en 100 mL de disolución.

32. Una disolución acuosa saturada de $Ca(OH)_2$, tiene un pH de 12,35. ¿Cuál es la solubilidad del $Ca(OH)_2$, expresada en miligramos por 100 mL de disolución?

33. ¿Qué valor tiene $[H_3O^+]$ en una disolución que se obtiene al disolver 205 mL de HCl(g), medidos a 23 °C y 751 mm Hg, en 4,25 L de disolución acuosa?

34. ¿Cuál es pH de una disolución que se obtiene al diluir 125 mL de NaOH 0,606 M con agua hasta 15,0 L?

35. ¿Cuántos mililitros de HCl(aq) concentrado del 36 %, en masa, de HCl (d = 1,18 g/mL), se necesitan para obtener 12,5 L de una disolución de pH = 2,10?

36. ¿Cuántos mililitros de una disolución de KOH(aq) del 15 % en masa (d = 1,14 g/mL) se necesitan para obtener 25,0 L de una disolución de pH = 11,55?

37. ¿Qué volumen de HCl(aq) 6,15 M se necesita para neutralizar exactamente 1,25 L de $NH_3(aq)$ 0,265 M?
$$NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + H_2O$$

38. Se disuelve en agua un volumen de 28,2 L de HCl(g), medido a 742 mm Hg y 25,0 °C. ¿Qué volumen de $NH_3(g)$, medido a 762 mm Hg y 21,0 °C, debe ser absorbido por la disolución anterior para neutralizar el HCl?
(*Sugerencia*: ¿influye el volumen de disolución?)

39. Se mezclan 50,00 mL de HI(aq) 0,0155 M con 75,00 mL de KOH(aq) 0,0106 M. ¿Cuál es el pH de la disolución final?

40. Se mezclan 25,00 mL de una disolución de $HNO_3(aq)$ con un pH de 2,12 con 25,00 mL de una disolución de KOH(aq) con un pH de 12,65. ¿Cuál es el pH de la disolución final?

Ácidos débiles, bases débiles y pH *(Utilice los datos de la Tabla 17.3 cuando sea necesario.)*

41. Cuáles son $[H_3O^+]$ y el pH una disolución de HNO_2 0,143 M?

42. Cuáles son $[H_3O^+]$ y el pH una disolución de $C_2H_5NH_2$ 0,085 M?

43. El ácido fluoroacético se encuentra en el "gifblaar", una de las plantas más venenosas conocidas. Una disolución 0,318 M de este ácido tiene un pH = 1,56. Calcule K_a para el ácido fluoroacético.
$$CH_2FCOOH(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_2FCOO^-(aq) \qquad K_a = ?$$

44. El ácido caproico, $HC_6H_{11}O_2$, que se encuentra en pequeñas cantidades en los cocos y aceites de palma, se utiliza en la fabricación de sabores artificiales. Una disolución acuosa saturada de este ácido, contiene 11 g/L y tiene pH = 2,94. Calcule K_a para este ácido.
$$HC_6H_{11}O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_{11}O_2^- \qquad K_a = ?$$

45. ¿Cuáles son $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH, y pOH para una disolución de $HCHO_2$ 0,55 M?

46. ¿Cuáles son $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH, y pOH para una disolución de CH_3NH_2 0,386 M?

47. En un manual de datos se encuentra que la solubilidad de la 1-naftilamina, $C_{10}H_7NH_2$, una sustancia utilizada en la fabricación de colorantes, es 1 g por 500 g de H_2O. ¿Cuál es el pH aproximado de una disolución acuosa saturada de 1-naftilamina?
$$C_{10}H_7NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_{10}H_7NH_3^+ + OH^- \qquad pK_b = 3,92$$

48. Una disolución acuosa saturada de *o*-nitrofenol, $HOC_6H_4NO_2$ tiene un pH = 4,53. ¿Cuál es la solubilidad del *o*-nitrofenol en agua, expresada en gramos por litro?
$$HOC_6H_4NO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OC_6H_4NO_2 \qquad pK_a = 7,23$$

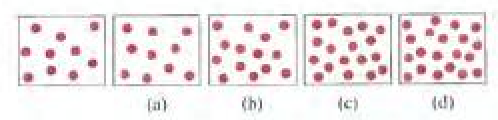
49. Un vinagre tiene el 5,7 %, en masa, de ácido acético, $HC_2H_3O_2$. ¿Qué masa de este vinagre debe diluirse en agua para obtener 0,750 L de una disolución con pH = 4,52?

50. Una disolución de amoníaco de uso doméstico (d = 0,97 g/mL) tiene el 6,8 %, en masa, de NH_3. ¿Cuántos mililitros de esta disolución deben diluirse con agua para obtener 625 mL de una disolución con pH = 11,55?

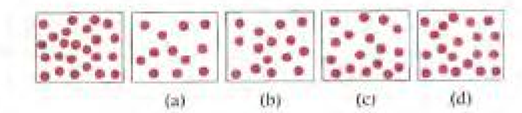
51. Una muestra de 275 mL de vapor en equilibrio con 1-propilamina a 25,0 °C se extrae y se disuelve en 0,500 L de H_2O. Para la 1-propilamina, $pK_b = 3{,}43$ y la p.v. = 316 Torr.
(a) ¿Cuál es el pH de la disolución acuosa?
(b) ¿Cuántos mg de NaOH disuelto en 0,50 L de agua dan el mismo pH?

52. En un manual de datos se encuentra un valor de 9,5 para el pK_b de la quinoleína, C_9H_7N, una base débil utilizada como conservante de piezas anatómicas y en la fabricación de colorantes. Otro manual de datos indica que la solubilidad de la quinoleína en agua a 25 °C es 0,6 g/100 mL. Utilice esta información para calcular el pH de una disolución saturada de quinoleína en agua.

53. El esquema de la izquierda representa $[H_3O^+]$ presente en una disolución de ácido acético de molaridad M. Si se duplica la molaridad de la disolución, ¿cuál de los esquemas de la derecha representa mejor el resultado de la disolución?



54. El esquema de la izquierda representa $[OH^-]$ presente en una disolución de amoníaco de molaridad M. Si la disolución se diluye a la mitad, ¿cuál de los esquemas de la derecha representa mejor el resultado de la disolución?



Grado de ionización

55. ¿Cuál es **(a)** el grado de ionización y **(b)** el porcentaje de ionización del ácido propiónico en una disolución de $HC_3H_5O_2$ 0,45 M?

$$HC_3H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_5O_2^- \qquad pK_a = 4{,}89$$

56. ¿Cuál es **(a)** el grado de ionización y **(b)** el porcentaje de ionización de la etilamina, $C_2H_5NH_2$, en una disolución acuosa 0,85 M?

57. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución acuosa de NH_3 si está ionizada en un 4,2 %?

58. ¿Cuál debe ser la molaridad de una disolución de ácido acético si tiene el mismo porcentaje de ionización que el $HC_3H_5O_2$ 0,100 M (ácido propiónico, $K_a = 1{,}3 \times 10^{-5}$)?

59. Continuando con las diluciones descritas en el Ejemplo 17.8, ¿es de esperar que el porcentaje de ionización de una disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,0010 M sea el 13 % y el de una disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,00010 M el 42 %? Justifique su respuesta.

60. ¿Cuál es **(a)** el grado de disociación y **(b)** el porcentaje de ionización del ácido tricloroacético en una disolución de $HC_2Cl_3O_2$ 0,035 M?

$$HC_2Cl_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2Cl_3O_2^- \qquad pK_a = 0{,}52$$

Ácidos polipróticos *(Utilice los datos de la Tabla 17.4 cuando sea necesario.)*

61. Explique por qué el valor de $[PO_4^{3-}]$ en H_3PO_4 1,00 M *no* es simplemente $\frac{1}{3}[H_3O^+]$ sino mucho menor que $\frac{1}{3}[H_3O^+]$.

62. Los refrescos de cola tienen un contenido en ácido fosfórico que se describe como "desde 0,057 a 0,084 % de ácido fosfórico del 75 % en masa". Estime el intervalo de pH en las bebidas de cola correspondientes a este intervalo de contenido de H_3PO_4.

63. Calcule $[H_3O^+]$, $[HS^-]$, y $[S^{2-}]$ para las siguientes disoluciones de $H_2S(aq)$: **(a)** 0,075 M H_2S; **(b)** 0,0050 M H_2S; **(c)** $1{,}0 \times 10^{-5}$ M H_2S.

64. Calcule $[H_3O^+]$, $[HSO_4^-]$, y $[SO_4^{2-}]$ en **(a)** H_2SO_4 0,75 M; **(b)** M H_2SO_4 0,075; **(c)** H_2SO_4 $7{,}5 \times 10^{-4}$ M. (*Sugerencia*: compruebe los supuestos que haga.)

65. El ácido adípico, $HOOC(CH_2)_4COOH$, se encuentra entre los 50 productos químicos más fabricados en EE.UU. (casi un millón de toneladas anuales). Su principal aplicación es la fabricación de nylon. Es un ácido *diprótico* que tiene $K_{a_1} = 3{,}9 \times 10^{-5}$ y $K_{a_2} = 3{,}9 \times 10^{-6}$. Una disolución saturada de ácido adípico es aproximadamente 0,10 M en $HOOC(CH_2)_4COOH$. Calcule la concentración de cada una de las especies iónicas en esta disolución.

66. La quinina, un fármaco contra el paludismo, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, es una *base diprótica* y su solubilidad en agua es 1,00 g/1900 mL de disolución.
(a) Escriba las ecuaciones para los equilibrios de ionización correspondientes a $pK_{b_1} = 6{,}0$ y $pK_{b_2} = 9{,}8$.
(b) ¿Cuál es el pH de la disolución acuosa saturada de quinina?

Los iones como ácidos y bases (hidrólisis)

67. Indique si una disolución de cada una de las siguientes sales es ácida, básica o neutra: **(a)** KCl; **(b)** KF; **(c)** $NaNO_3$; **(d)** $Ca(OCl)_2$; **(e)** NH_4NO_2.

68. Clasifique las siguientes disoluciones de concentración 0,010 M en orden de pH *creciente*: $NH_3(aq)$, $HNO_3(aq)$, $NaNO_3(aq)$, $HC_2H_3O_2(aq)$, NaOH(aq), $NH_4C_2H_3O_2(aq)$, $NH_4ClO_4(aq)$.

69. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de NaOCl 0,089 M?

70. ¿Cuál es el pH de una disolución acuosa de NH_4Cl 0,123 M?

71. El ácido sórbico, $HC_6H_7O_2$ ($pK_a = 4{,}77$), se emplea mucho en la industria alimentaria como conservante. Por ejemplo, su sal de potasio (sorbato de potasio) se añade al queso para evitar la formación de mohos. ¿Cuál es el pH de una disolución de $KC_6H_7O_2(aq)$ 0,37 M?

72. La piridina, C_5H_5N (pK_b = 8,82), reacciona con HCl formándose una sal, el cloruro de piridinio. Escriba la ecuación iónica para la hidrólisis del ion piridinio, y calcule el pH de una disolución de $C_5H_5NH^+Cl^-$ (aq) 0,0482 M.
73. Escriba dos ecuaciones para cada uno de los siguientes iones, una para su ionización como ácido y otra como base: **(a)** HSO_3^-; **(b)** HS^-; **(c)** HPO_4^{2-}. Después, utilice los datos de la Tabla 17.4 para predecir si las disoluciones de cada ion son ácidas, básicas o neutras.
74. Se desea obtener una disolución acuosa de pH = 8,65 disolviendo una de las siguientes sales en agua. ¿Cuál de estas sales se debe utilizar y con qué molaridad? **(a)** NH_4Cl; **(b)** $KHSO_4$; **(c)** KNO_2; **(d)** $NaNO_3$.

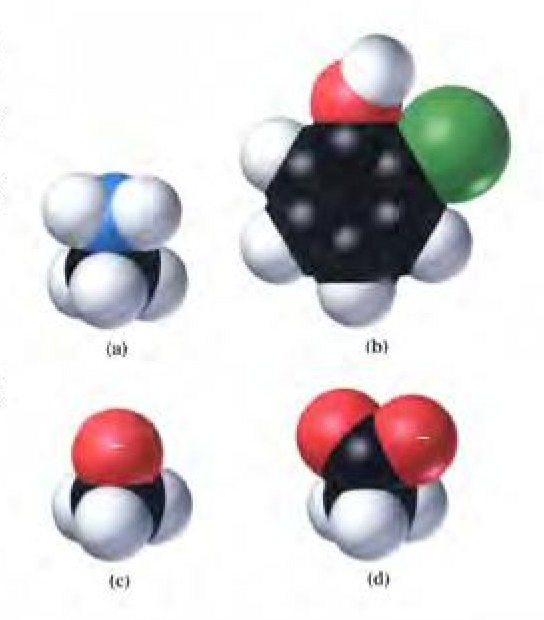
Estructura molecular y carácter ácido-base

75. Indique cuál es el ácido más fuerte **(a)** $HClO_2$ o $HClO_3$; **(b)** H_2CO_3 o HNO_2; **(c)** H_2SiO_3 o H_3PO_4. Justifique su respuesta.
76. Indique cuál de los siguientes ácidos es el *más débil* y aporte las razones de su elección: HBr; $CH_2ClCOOH$; CH_3CH_2COOH; CH_2FCH_2COOH; Cl_3COOH.
77. Entre las siguientes bases, seleccione la que tiene el valor de K_b *más pequeño* y la que tiene el valor *mayor* e indique las razones de su elección.

(a) [anillo bencénico]—NH_2, con Cl   (b) H_3C—[anillo bencénico]—NH_2

(c) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (d) $N{\equiv}CCH_2NH_2$

78. A partir de los modelos compactos que se muestran a continuación, escriba la fórmula de la especie más ácida y más básica e indique las razones de su elección.



Teoria de ácidos y bases de Lewis

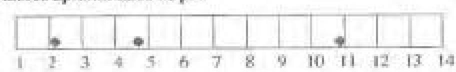
79. Las tres reacciones siguientes son del tipo ácido-base de acuerdo con la teoría de Lewis. Escriba las estructuras de Lewis e identifique el ácido y la base en cada reacción.
(a) $B(OH)_3 + OH^- \longrightarrow [B(OH)_4]^-$
(b) $N_2H_4 + H_3O^+ \longrightarrow N_2H_5^+ + H_2O$
(c) $(C_2H_5)_2O + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2OBF_3$
80. El $CO_2(g)$ se puede eliminar de los espacios cerrados (como una nave espacial) haciendo que reaccione con un hidróxido de un metal alcalino. Demuestre que es una reacción ácido-base de Lewis. Por ejemplo,
$$CO_2(g) + LiOH(s) \longrightarrow LiHCO_3(s)$$
81. El sólido molecular $I_2(s)$ sólo es ligeramente soluble en agua pero se disuelve mucho más en una disolución acuosa de KI porque se forma el anión I_3^-. Escriba una ecuación para la formación del anión I_3^- e indique el ácido y la base de Lewis.
82. Las siguientes reacciones producen ácidos muy fuertes:
$HF + SbF_5 \longrightarrow HSbF_6$
(ácido hexafluoroantimónico denominado "super ácido")
$HF + BF_3 \longrightarrow HBF_4$ (ácido tetrafluorobórico)
(a) Identifique los ácidos y bases de Lewis.
(b) ¿A qué átomo está unido el átomo de H en cada ácido?
83. Utilice las estructuras de Lewis para hacer un diagrama de la siguiente reacción de la misma forma que la reacción 17.19
$$H_2O + SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$$
Identifique el ácido y la base de Lewis.
84. Utilice las estructuras de Lewis para hacer un diagrama de la siguiente reacción de la misma forma que la reacción 17.19
$$2\,NH_3 + Ag^+ \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$
Identifique el ácido y la base de Lewis.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

85. La teoría de Brønsted-Lowry puede aplicarse a las reacciones ácido-base en disolventes *no acuosos*. En los disolventes no acuosos, la fuerza relativa de los ácidos y bases puede ser diferente de la que tienen en disolución acuosa. Indique si cada una de las siguientes especies es ácida, básica o anfiprótica en ácido acético líquido puro como disolvente, $HC_2H_3O_2$. **(a)** $C_2H_3O_2^-$; **(b)** H_2O; **(c)** $HC_2H_3O_2$; **(d)** $HClO_4$. (*Sugerencia*: utilice la Tabla 17.1).

86. El pH de una disolución saturada de $Sr(OH)_2(aq)$ es 13,12. Una muestra de 10,0 mL de esta disolución saturada se diluye hasta 250,0 mL en un matraz aforado. Una muestra de 10,0 mL de la disolución diluida se transfiere a un vaso y se añade un poco de agua. La disolución resultante necesita 25,1 mL de disolución de HCl para su valoración. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de HCl?

87. En la siguiente escala de pH, se encuentran marcados varios valores aproximados de pH.



Algunas de las siguientes disoluciones pueden ajustarse a uno de los valores aproximados de pH marcados en la escala, pero otros no. Identifique las disoluciones que pueden ajustarse a un valor de pH e indique este valor. Identifique las disoluciones que no pueden ajustarse y justifique porqué no es posible. **(a)** H_2SO_4 0,010 M; **(b)** NH_4Cl 1,0 M; **(c)** KI 0,050 M; **(d)** CH_3NH_2 0,0020 M; **(e)** NaOCl 1,0 M; **(f)** C_6H_5OH 0,10 M; **(g)** HOCl 0,10 M; **(h)** $HC_2H_2ClO_2$ 0,050 M; **(i)** $HCHO_2$ 0,050 M.

88. Demuestre que cuando la concentración $[H_3O^+]$ se reduce a la mitad de su valor original, el pH de la disolución aumenta en 0,30 unidades, *independientemente del valor inicial del pH*. ¿Es cierto también que cuando una disolución se diluye hasta la mitad de su concentración original, el pH aumenta en 0,3 unidades? Justifique su respuesta.

89. Explique por qué en un ácido fuerte, la $[H_3O^+]$ se *duplica*, cuando la concentración total del ácido se hace el doble, mientras que en un ácido débil, la $[H_3O^+]$ de la disolución aumenta sólo en un factor de $\sqrt{2}$.

90. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si el producto iónico del agua, K_w, aumenta, disminuye o permanece invariable al aumentar la temperatura.

91. El ácido vinilacético 0,0500 M tiene un punto de congelación de −0,096 °C. A partir de este dato, determine K_a para este ácido.

$$HC_4H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_4H_5O_2^- \qquad K_a = ?$$

92. Se necesita preparar una muestra de 100,0 mL de una disolución con un pH de 5,50 disolviendo la cantidad adecuada de soluto en agua de pH = 7,00. ¿Cuál de los siguientes solutos debe utilizar y en qué cantidad? Justifique su respuesta. **(a)** $NH_3(aq)$ 15 M; **(b)** HCl(aq) 12 M; **(c)** $NH_4Cl(s)$; **(d)** ácido acético glacial (puro), $HC_2H_3O_2$.

93. Determine el pH de **(a)** HCN $1,0 \times 10^{-5}$ M y **(b)** $C_6H_5NH_2$ $1,0 \times 10^{-5}$ M (anilina).

94. La solubilidad del $CO_2(g)$ en agua a 25 °C y bajo una presión de $CO_2(g)$ de 1 atm, es 1,45 g CO_2/L. El aire contiene 0,037 %, en volumen, de CO_2. Con esta información y con los datos de la Tabla 17.4, demuestre que el agua de lluvia saturada con CO_2 tiene un pH = 5,6 (descrito en el apartado Atención a..., como el pH "normal" del agua de lluvia).
[*Sugerencia*: recuerde la ley de Henry. ¿Cuál es la presión parcial del $CO_2(g)$ en el aire?].

95. Es posible escribir ecuaciones sencillas que relacionen el pH, p*K*, y las molaridades (M) de varias disoluciones. A continuación se muestran tres ecuaciones.

Ácido débil: $$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_a - \frac{1}{2}\log \text{M}$$

Base débil: $$\text{pH} = 14{,}00 - \frac{1}{2}\text{p}K_b + \frac{1}{2}\log \text{M}$$

Sal de ácido débil (pK_a) *y base fuerte*: $$\text{pH} = 14{,}00 - \frac{1}{2}\text{p}K_w + \frac{1}{2}\text{p}K_a + \frac{1}{2}\log \text{M}$$

(a) Deduzca estas tres ecuaciones y señale las simplificaciones implicadas.
(b) Utilice estas ecuaciones para calcular el pH de $HC_2H_3O_2(aq)$ 0,10 M; $NH_3(aq)$ 0,10 M y $NaC_2H_3O_2$, 0,10 M. Compruebe que las ecuaciones dan los resultados correctos calculando estos valores de pH de la forma habitual.

96. En un manual de datos se encuentra la siguiente fórmula para el porcentaje de ionización de un ácido débil.

$$\%\ \text{ionizado} = \frac{100}{1 + 10^{\text{p}K - \text{pH}}}$$

(a) Obtenga esta ecuación. ¿Qué supuestos debe hacer para obtenerla?
(b) Utilice la ecuación para calcular el porcentaje de ionización de una disolución de ácido fórmico, HCOOH(aq), con un pH de 2,50.
(c) Una disolución de ácido propiónico 0,150 M tiene un pH de 2,85. ¿Cuál es el valor de K_a para este ácido?

$$HC_3H_5O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_3H_5O_2^- \qquad K_a = ?$$

97. La siguiente generalización se aplica a oxoácidos con la fórmula $EO_m(OH)_n$, donde E es el átomo central: Si $m = 0$, $K_a \approx 10^{-7}$; si $m = 1$ $K_a \approx 10^{-2}$; si $m = 2$, K_a es grande; y si $m = 3$, K_a es muy grande.
(a) Demuestre que esta generalización funciona bien para los oxoácidos del cloro: HOCl, pK_a = 7,52; HOClO, pK_a = 1,92; $HOClO_2$, pK_a = −3; $HOClO_3$; pK_a = −8.
(b) Estime el valor de K_{a_1} para el H_3AsO_4.
(c) Escriba una estructura de Lewis para el ácido hipofosforoso, H_3PO_2, para el que pK_a = 1,1.

98. El ácido oxálico es un ácido diprótico débil, HOOCCOOH, y tiene pK_{a_1} = 1,25 y pK_{a_2} = 3,81. Un ácido diprótico relacionado con él, el ácido subérico, $HOOC(CH_2)_6COOH$ tiene pK_{a_1} = 4,21 y pK_{a_2} = 5,40. Proponga una razón aceptable por la que la *diferencia* entre pK_{a_1} y pK_{a_2} es mucho mayor para el ácido oxálico que para el ácido subérico.

99. A continuación se muestra una forma de demostrar la validez de la afirmación hecha en la Sección 17.6 sobre las tres ideas clave en las que se basa la ionización de los ácidos polipróticos. Determine el pH de una disolución de ácido succínico 0,100 M de dos formas: primero suponiendo que los iones H_3O^+ se producen sólo en la primera etapa de ionización y después suponiendo que parte de los iones H_3O^+ se producen también en la segunda etapa de ionización. Compare los resultados y discuta su significado.

$$H_2C_4H_4O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_4H_4O_4^- \qquad K_{a_1} = 6{,}2 \times 10^{-5}$$

$$HC_4H_4O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_4H_4O_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 2{,}3 \times 10^{-6}$$

100. ¿Qué masa de ácido acético, $HC_2H_3O_2$, debe disolverse por litro de disolución acuosa para que la disolución tenga el mismo punto de congelación que una disolución de ácido cloroacético, $HC_2H_2ClO_2$ 0,150 M?

101. ¿Cuál es el pH de una disolución que es 0,68 M en H_2SO_4 y 1,5 M en $HCHO_2$ (ácido fórmico)?

102. Una disolución acuosa de dos ácidos débiles tiene una molaridad estequiométrica, M en cada ácido. Si el valor de K_a para un ácido es dos veces mayor que el del otro, demuestre que el pH de la disolución viene dado por la ecuación $pH = -\frac{1}{2} \log 3M\, K_a$. Como supuestos de simplificación utilice los criterios establecidos en la Sección 17.5.

103. Utilice el concepto de orbitales híbridos para describir el enlace en los ácidos fuertes dados en el Ejercicio 82.

104. El ácido fosforoso se incluye en el Apéndice D como un ácido *diprótico*. Proponga una estructura de Lewis para el ácido fosforoso que sea consistente con este hecho.

Problemas de seminario

105. El ácido maléico es un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, utilizado en el teñido y acabado de tejidos y como conservante de aceites y grasas. En el análisis de los productos de la combustión, una muestra de 1,054 g de ácido maléico produce 1,599 g de CO_2 y 0,327 g de H_2O. En un experimento de descenso del punto de congelación, una muestra de 0,615 g de ácido maléico se disuelve en 25,10 g de ácido acético glacial, $CH_3COOH(l)$ y el punto de congelación desciende en 0,82 °C. El ácido acético tiene una constante de descenso del punto de congelación $K_f = 3{,}90\ °C\ m^{-1}$ y es un disolvente donde el ácido maléico no se ioniza. En una valoración, una muestra de 0,4250 g de ácido maléico se disuelve en agua y necesita 34,03 mL de KOH 0,2152 M para su neutralización completa. El pH de una muestra de 0,215 g de ácido maléico disuelta en agua hasta 50,00 mL de disolución, es 1,80.

(a) Determine las fórmulas empírica y molecular del ácido maléico.
(*Sugerencia*: ¿qué experimento o experimentos proporcionan los datos necesarios?)

(b) Utilice los resultados del apartado (a) y los datos de la valoración para volver a escribir la fórmula molecular que refleje el número de átomos de H ionizables en la molécula.

(c) Ya que el átomo o los átomos de H ionizables están asociados con el grupo o grupos carboxilo, escriba la fórmula estructural condensada aceptable para el ácido maléico.

(d) Determine la constante o constantes de ionización del ácido maléico. Si los datos suministrados no son suficientes, indique los datos adicionales que necesita.

(e) Calcule el pH de una disolución acuosa de ácido maléico 0,0500 M. Indique los supuestos necesarios para el cálculo.

106. En el Ejemplo 17.7, en lugar de utilizar la fórmula cuadrática para resolver la ecuación de segundo grado, podríamos haber hecho lo siguiente: sustituir el valor obtenido según la primera aproximación, $x = 0{,}0010$, en el *denominador* de la ecuación cuadrática, es decir, utilizar $(0{,}00250 - 0{,}0010)$ como valor de $[CH_3NH_2]$ y obtener un nuevo valor de x. Utilice este segundo valor de x para evaluar de nuevo $[CH_3NH_2]$: $[CH_3NH_2] = (0{,}00250 - \text{segundo valor de } x)$. Resuelva la ecuación cuadrática para un tercer valor de x y así sucesivamente. Después de tres intentos encontrará que el valor de x no cambia. Esta es la respuesta que buscaba.

(a) Realice el cálculo del pH de CH_3NH_2 0,00250 M mediante este método y demuestre que el resultado es el mismo que el obtenido cuando se utiliza la fórmula cuadrática.

(b) Utilice este método para determinar el pH de $HClO_2$ 0,500 M.

107. Aplique el método general para los cálculos de equilibrios en disolución señalado en la Sección 17.6 para determinar los valores de pH de las siguientes disoluciones. Al aplicar el método, busque los supuestos válidos que puedan simplificar los cálculos numéricos.

(a) Una disolución que es 0,315 M de $HC_2H_3O_2$ y 0,250 M de $HCHO_2$.

(b) Una disolución que contiene 1,55 g de CH_3NH_2 y 12,5 g de NH_3 en 375 mL.

(c) $NH_4CN(aq)$ 1,0 M.



Ejercicios multimedia

108. En la animación sobre **Autoionización del agua**, el proceso de ionización se muestra con una concentración elevada de productos no realista (*eCapítulo 17.3*). **(a)** De acuerdo con el valor conocido de K_w a 25 °C estime cuántos iones estarán presentes en el campo de visión de la animación. **(b)** Estime cuál debería ser el valor de K_w si la animación describiera exactamente las concentraciones de los iones producidos en la autoionización.

109. **(a)** En la animación sobre **Ácidos y bases en disolución acuosa** (*eCapítulo 17.4*), escriba una ecuación química ajustada para cada una de las reacciones descritas. **(b)** ¿En qué reacción o reacciones el estado final se describe de forma exacta mediante un equilibrio dinámico? **(c)** ¿Cuáles son las especies que se describen mejor mediante la teoría de Arrhenius? **(d)** ¿Cuáles son las que se describen mejor mediante la teoría de Brønsted-Lowry? **(e)** ¿Cuáles son las que pueden describirse mediante las dos teorías?

110. **(a)** Mediante la actividad sobre **Constante de equilibrio** (*eCapítulo 17.5*), estime los intervalos de las constantes de equilibrio características de los ácidos débiles. **(b)** Haga una estimación del valor de K_a que describa un ácido como un ácido fuerte. **(c)** ¿Cuál es el porcentaje de ionización correspondiente a este valor de K_a?

111. En el *eCapítulo 17.8* se muestran varios modelos de **Ácidos y bases orgánicos**. Después de ver las distribuciones de densidad electrónica de cada par de ácidos y bases, explique las diferentes fuerzas como ácidos y bases de estos compuestos.

112. En la animación sobre **La teoría ácido-base de Lewis** (*eCapítulo 17.9*), hay tres especies diferentes identificadas como bases de Lewis. **(a)** Identifique estas bases y la característica molecular que las distingue como bases de Lewis. **(b)** ¿En qué se diferencia esta descripción de otras características ácido-base dadas anteriormente en este capítulo? **(c)** Podría clasificarse alguna de estas especies como bases de Arrhenius o de Brønsted-Lowry?

18 Otros aspectos de los equilibrios ácido-base

Contenido



Se añade lentamente HCl(aq) a una disolución acuosa que contiene la base NH_3 y el indicador rojo de metilo. El color del indicador cambia de amarillo a rojo cuando el pH cambia de 6,2 a 4,4. El punto de equivalencia de la neutralización se alcanza cuando la disolución es naranja. La selección de indicadores para las valoraciones ácido-base es uno de los temas considerados en este capítulo.

En el estudio de la lluvia ácida (*véase Atención a ...* del Capítulo 17) vimos que una pequeña cantidad del $CO_2(g)$ atmosférico se disuelve en el agua de lluvia. Esto ya es suficiente para rebajar el pH en casi 2 unidades. Cuando los contaminantes del aire formadores de ácidos, como el SO_2, SO_3 y NO_2, se disuelven también en el agua de lluvia, ésta se hace todavía más ácida. Un químico diría que el agua no tiene "capacidad reguladora". El agua no es capaz de resistir un cambio en el pH cuando se disuelven en ella ácidos y bases.

Uno de los principales temas de este capítulo lo constituyen las disoluciones reguladoras, disoluciones que *son* capaces de mantener el pH cuando se les añaden ácidos y bases. Analizaremos cómo se preparan estas disoluciones, cómo mantienen un pH casi constante y las distintas formas de utilizarlas. Al final del capítulo consideraremos la disolución quizás más importante para las personas, la que mantiene el pH de la sangre constante.

En segundo lugar consideraremos las valoraciones ácido-base. Aquí, nuestro objetivo es calcular cómo cambia el pH durante una valoración. Esta información se puede utilizar para seleccionar un indicador apropiado para una valoración y determinar, en general, las valoraciones ácido-base que son correctas y las que no. Para la mayor parte de los casos, se encontrará que los cálculos en este capítulo son continuación de los que se hicieron en el Capítulo 17.

18.1 Efecto del ion común en los equilibrios ácido-base

La mayor parte de las preguntas contestadas en el Capítulo 17 fueron del tipo, "¿cuál es el pH de una disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,10 M, de NH_3 0,10 M, de H_3PO_4 0,10 M, de NH_4Cl 0,10 M?". En cada uno de estos casos, se trata de disolver una *única* sustancia en disolución acuosa y determinar las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio. En este capítulo estudiaremos situaciones en las que una disolución contiene inicialmente, además de un ácido débil o base débil, una segunda fuente de uno de los iones producidos en la ionización del ácido o la base. Podemos decir que es un ion *común* con el ácido débil o la base débil, y la presencia de este ion común puede tener algunas consecuencias importantes.

Disoluciones de ácidos débiles y ácidos fuertes

Considere una disolución que es al mismo tiempo 0,100 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,100 M en HCl. Podemos escribir ecuaciones separadas para las ionizaciones de los dos ácidos, uno débil y el otro fuerte.

$$\underset{(0{,}100-x)\,M}{HC_2H_3O_2} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x\,M}{H_3O^+} + \underset{x\,M}{C_2H_3O_2^-} \qquad K_a = 1{,}8\times10^{-5}$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow \underset{0{,}100\,M}{H_3O^+} + \underset{0{,}100\,M}{Cl^-}$$

Por supuesto, sólo puede haber una concentración de H_3O^+ en la disolución y ésta debe ser $[H_3O^+] = (0{,}100 + x)$ M. Como H_3O^+ se ha formado en los dos procesos de ionización, decimos que es un *ion común*. La mezcla ácido débil–ácido fuerte que se ha descrito, se representa en la Figura 18.1. Aunque sería razonable esperar que el pH fuera menor de 1,0 en la Figura 18.1 vemos que no es así.

En el Ejemplo 18.1 calculamos las concentraciones de las especies presentes en esta mezcla de ácido débil y ácido fuerte. Después comentaremos el significado del resultado.



▲ **FIGURA 18.1**
Una mezcla ácido débil-ácido fuerte
La disolución es 0,100 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,100 M en HCl. La lectura del pH metro (1,0) indica que prácticamente todo el H_3O^+ procede del ácido fuerte HCl. El color rojo de la disolución se debe al indicador azul de timol. Compare esta foto con la Figura 17.7, en la que se muestran los ácidos $HC_2H_3O_2$ 0,100 M y HCl 0,100 M por separado.

EJEMPLO 18.1

Demostración del efecto del ion común: una disolución de un ácido débil y ácido fuerte. **(a)** Determine $[H_3O^+]$ y $[C_2H_3O_2^-]$ en $HC_2H_3O_2$ 0,100 M. **(b)** Después, determine las mismas cantidades en una disolución que es 0,100 M en *los dos* ácidos $HC_2H_3O_2$ y HCl.

Solución

(a) Hicimos este cálculo en el Ejemplo 17.6. Encontramos que en $HC_2H_3O_2$ 0,100 M, $[H_3O^+] = [C_2H_3O_2^-] = 1{,}3\times10^{-3}$ M.

(b) En lugar de escribir dos ecuaciones de ionización separadas como hemos hecho antes, sólo vamos a escribir la ecuación de ionización para el $HC_2H_3O_2$ e introducimos información sobre el ion común, H_3O^+, con el siguiente esquema.

	$HC_2H_3O_2$	+ H_2O ⇌	H_3O^+	+ $C_2H_3O_2^-$
conc. inicial:				
ácido débil:	0,100 M		—	—
ácido fuerte:	—		0,100 M	—
cambios:	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M
conc. equil:	$(0{,}100 - x)$ M		$(0{,}100 + x)$ M	x M

RECUERDE ▶
según el criterio $M_a > 100\ K_a$ (véase Criterio de simplificación de la Sección 17.5), esperamos que la simplificación sea válida. En realidad, la simplificación es incluso más adecuada que en el Ejemplo 17.6 porque la ionización del ácido débil está impedida por la presencia del ion común, H_3O^+.

Como de costumbre, empezamos suponiendo que x es muy pequeño comparado con 0,100. Así, $0{,}100 - x \approx 0{,}100 + x \approx 0{,}100$

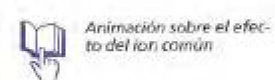
$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{(0{,}100 + x)(x)}{0{,}100 - x} = \frac{0{,}100\,(x)}{0{,}100} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [C_2H_3O_2^-] = 1{,}8 \times 10^{-5}\ M \qquad 0{,}100 + x = [H_3O^+] = 0{,}100\ M$$

Ejemplo práctico A: Determine $[H_3O^+]$ y $[HF]$ en HF 0,500 M. Después, determine estas concentraciones en una disolución que es 0,100 M en HCl y 0,500 M en HF.

Ejemplo práctico B: ¿Cuántas gotas de HCl 12 M debería añadir a 1,00 L de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M para obtener $[C_2H_3O_2^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M? Suponga que 1 gota = 0,050 mL y que el volumen de la disolución se mantiene en 1,00 L después de la dilución con el HCl 12 M. (*Sugerencia*: ¿cuál debe ser $[H_3O^+]$ en la disolución?)

Ahora vemos la consecuencia de añadir un ácido fuerte (HCl) a un ácido débil ($HC_2H_3O_2$): la concentración del anión $[C_2H_3O_2^-]$ se reduce en gran medida. En el Ejemplo 18.1, entre los apartados (a) y (b), $[C_2H_3O_2^-]$ desciende desde $1{,}3 \times 10^{-3}$ M a $1{,}8 \times 10^{-5}$ M, casi 100 veces. Otra forma de establecer este resultado es mediante el principio de Le Châtelier (*véase* la Sección 16.6). Al aumentar la concentración de uno de los *productos* de una reacción, el ion común, la situación de equilibrio se desplaza en sentido *inverso*. El **efecto del ion común** es impedir la ionización de un electrolito débil por la adición de un ion que es un producto de esta ionización. El efecto del ion común H_3O^+ sobre la ionización del ácido acético se indica de la siguiente forma.



Cuando un ácido fuerte proporciona el ion común H_3O^+, el equilibrio se desplaza para formar más $HC_2H_3O_2$.

Adición de H_3O^+

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza para formar más $HC_2H_3O_2$

La adición de un base fuerte como el NaOH impide la ionización de una base débil como el NH_3. Aquí, el OH^- es el ion común, y su aumento de concentración desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

Cuando una base fuerte proporciona el ion común OH^-, el equilibrio se desplaza para formar más NH_3.

Adición de OH^-

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza para formar más NH_3

Disoluciones de ácidos débiles y sus sales

La sal de un ácido débil es un electrolito fuerte, sus iones están completamente disociados en disolución acuosa. Uno de los iones, el *anión*, es un ion común con el equilibrio de ionización del ácido débil. La presencia de este ion común impide la ionización del ácido débil. Por ejemplo, podemos representar el efecto de las sales acetato sobre el equilibrio del ácido acético como

Cuando una sal proporciona el anión común $C_2H_3O_2^-$,
el equilibrio se desplaza para formar más $HC_2H_3O_2$.

$$NaC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow Na^+ + C_2H_3O_2^-$$

Adición de $C_2H_3O_2^-$
↓

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \qquad K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

↓
El equilibrio se desplaza
para formar más $HC_2H_3O_2$



▲ FIGURA 18.2
Una mezcla de un ácido débil y su sal
El azul de bromofenol se encuentra presente en las dos disoluciones. La dependencia de su color con el pH es

$$pH < 3,0 < pH < 4,6 < pH$$

amarillo — verde — violeta-azulado

(a) La disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M tiene un pH calculado de 2,89, pero **(b)** si la disolución es también 0,100 M en $NaC_2H_3O_2$, el pH calculado es 4,74. (Los pH-metros utilizados aprecian 0,1 unidades, y su exactitud es probablemente algo menor. La discrepancia entre 4,74 y el valor 4,9 mostrado aquí es un ejemplo ilustrativo.)

El efecto del ion común del ion acetato sobre la ionización del ácido acético se ilustra en la Figura 18.2 y se demuestra en el Ejemplo 18.2. Para resolver los problemas del ion común como el Ejemplo 18.2, suponga que la ionización del ácido (o base) débil no empieza hasta que tanto el ácido (o base) débil como su sal, se encuentren en disolución. Entonces considere que se produce la ionización hasta que se alcanza el equilibrio.

EJEMPLO 18.2

Demostración del efecto del ion común: una disolución de un ácido débil y una sal del ácido débil. Calcule $[H_3O^+]$ y $[C_2H_3O_2^-]$ en una disolución de $HC_2H_3O_2$ y $NaC_2H_3O_2$ 0,100 M para ambos compuestos.

Solución

El siguiente esquema es muy semejante al del Ejemplo 18.1(b), excepto que la fuente del ion común es el $NaC_2H_3O_2$

	$HC_2H_3O_2$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	$C_2H_3O_2^-$
conc. inicial:							
ácido débil:	0,100 M				—		—
sal:	—				—		0,100 M
cambios:	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
conc. equil:	$(0,100 - x)$ M				x M		$(0,100 + x)$ M

Como la sal impide la ionización del $HC_2H_3O_2$, es de esperar que $[H_3O^+] = x$ sea muy pequeño, y $0,100 - x \approx 0,100 + x \approx 0,100$. Se probará que la simplificación es válida.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{(x)(0,100 + x)}{0,100 - x} = \frac{(x)\,0,100}{0,100} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = 1,8 \times 10^{-5}\ M \qquad 0,100 + x = [C_2H_3O_2^-] = 0,100\ M$$

Como en el Ejemplo 18.1, la ionización del $HC_2H_3O_2$ se reduce aproximadamente 100 veces. Esta vez, la disminución grande en la concentración es la de H_3O^+.



(a) (b)

▲ **FIGURA 18.3**
Una mezcla de una base débil y su sal.
El indicador timolftaleína es azul a pH > 10 e incoloro a pH < 10. **(a)** El pH del NH_3 0,100 M es superior a 10 (valor calculado: 11,11). **(b)** Si la disolución es también 0,100 M en NH_4Cl, el pH desciende por debajo de 10 (valor calculado: 9,26). La ionización del NH_3 se inhibe en presencia de NH_4^+ añadido. La concentración $[OH^-]$ disminuye, $[H_3O^+]$ aumenta, y el pH disminuye.

Ejemplo práctico A: Calcule $[H_3O^+]$ y $[CHO_2^-]$ en una disolución que es 0,100 M en $HCHO_2$ y 0,150 M en $NaCHO_2$.

Ejemplo práctico B: ¿Qué masa de $NaC_2H_3O_2$ se debería añadir a 1,00 L de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M para obtener una disolución con pH = 5,00? Suponga que el volumen se mantiene en 1,00 L.

Disoluciones de bases débiles y sus sales

El efecto del ion común de una sal de una base débil es semejante a la situación de un ácido débil/anión que se acaba de describir. La supresión de la ionización del NH_3 por el *catión* común, NH_4^+, está representada en la Figura 18.3 y se expresa de la siguiente manera.

Cuando una sal proporciona el catión común NH_4^+,
el equilibrio se desplaza para formar más NH_3.

$$NH_4Cl(aq) \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Adición de NH_4^+

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

El equilibrio se desplaza
para formar más NH_3

18.2 Disoluciones reguladoras

La Figura 18.4 ilustra una afirmación que se ha hecho en la introducción al capítulo: el agua pura no tiene capacidad reguladora. Sin embargo, hay algunas disoluciones acuosas denominadas **disoluciones reguladoras** (o **disoluciones tampón**), cuyo valor de pH cambia sólo muy ligeramente con la adición de pequeñas cantidades de un ácido o una base.

Las disoluciones reguladoras necesitan dos componentes, uno que sea capaz de neutralizar ácidos, y otro capaz de neutralizar bases. Pero, por supuesto, los dos componentes no deben neutralizarse entre sí. Esto descarta las mezclas de un ácido fuerte y una base fuerte. Las disoluciones reguladoras comunes consisten en una mezcla de:

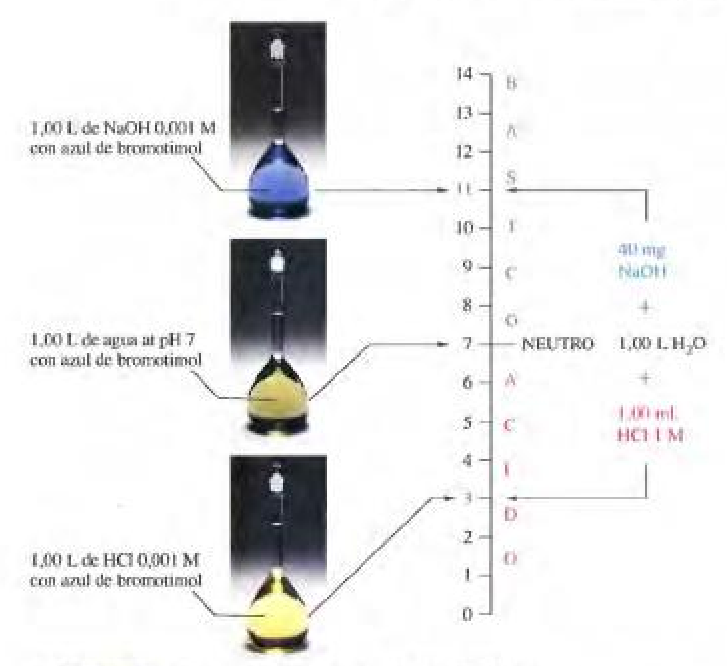
- un ácido débil y su base conjugada;
- una base débil y su ácido conjugado.

Para demostrar que estas mezclas funcionan como disoluciones reguladoras, vamos a considerar una disolución que tiene las concentraciones de equilibrio $[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-]$. Como se indica en la expresión (18.1), en esta disolución $[H_3O^+] = K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$ M.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = 1{,}8 \times 10^{-5}\,\text{M} \tag{18.1}$$

Como resultado, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log K_a = -\log 1{,}8 \times 10^{-5} = 4{,}74$.



▲ **FIGURA 18.4 El agua pura no tiene capacidad reguladora**
El indicador azul de bromotimol es azul a pH > 7, verde a pH = 7, y amarillo a pH < 7. El agua pura tiene pH = 7,0. La adición de 0,001 mol de H_3O^+ (1,00 mL de HCl 1 M) a 1,00 L de agua produce $[H_3O^+] = 0{,}001$ M y pH = 3,0. La adición de 0,001 mol de OH^- (40 mg NaOH) a 1,00 L de agua produce $[OH^-] = 0{,}001$ M y pH = 11,0.

Ahora imagine que añadimos una *pequeña* cantidad de un ácido fuerte a esta disolución reguladora. Se produce una reacción en la que una *pequeña* cantidad de la base $C_2H_3O_2^-$ se convierte en su ácido conjugado $HC_2H_3O_2$.

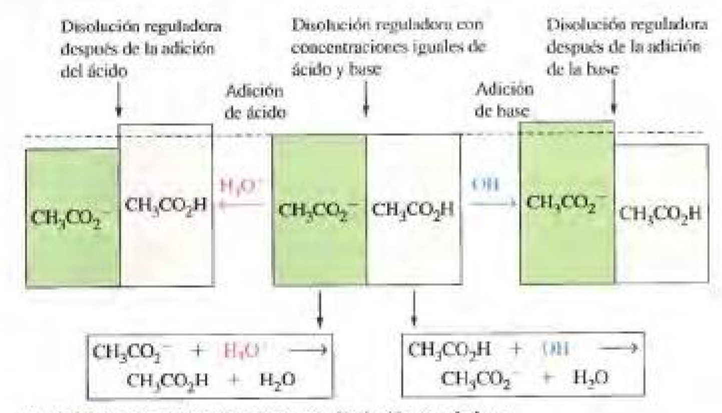
$$C_2H_3O_2^- + H_3O^+ \longrightarrow HC_2H_3O_2 + H_2O$$

Después de neutralizarse el H_3O^+ añadido, encontramos que en la expresión (18.1), $[HC_2H_3O_2]$ ha aumentado *ligeramente* y $[C_2H_3O_2^-]$ ha disminuido *ligeramente*. La razón $[HC_2H_3O_2]/[C_2H_3O_2^-]$ es sólo *ligeramente* mayor que 1, y $[H_3O^+]$ no ha cambiado prácticamente. La disolución reguladora no ha experimentado un cambio de pH después de la adición de un pequeña cantidad de ácido; el pH se mantiene próximo al valor original 4,74.

Ahora, imagine que se añade una *pequeña* cantidad de una base fuerte a la disolución reguladora original con $[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-]$. Se produce una reacción en la que una *pequeña* cantidad del ácido débil $HC_2H_3O_2$ se convierte en su base conjugada $C_2H_3O_2^-$.

$$HC_2H_3O_2 + OH^- \longrightarrow C_2H_3O_2^- + H_2O$$

Ahora encontramos que $[C_2H_3O_2^-]$ ha aumentado *ligeramente* y $[HC_2H_3O_2]$ ha disminuido *ligeramente*. La razón $[HC_2H_3O_2]/[C_2H_3O_2^-]$ es sólo *ligeramente* menor que 1, y de nuevo $[H_3O^+]$ no ha cambiado prácticamente. La disolución reguladora no ha experimentado un cambio de pH después de la adición de una pequeña cantidad de una base;



▲ **FIGURA 18.5 Cómo funciona una disolución reguladora**
El ion acetato, la base conjugada del ácido acético, actúa como depósito de protones cuando se añade un ácido fuerte. De esta manera, la razón [base conjugada]/[ácido] se mantiene aproximadamente constante y se produce un cambio mínimo en el pH. De forma similar, el ácido acético actúa como dador de protones cuando se añade una base fuerte, manteniendo la razón [base conjugada]/[ácido] aproximadamente constante y minimizando el cambio de pH.

de nuevo el pH se mantiene próximo al valor original 4,74. La variación de la concentración del ácido débil y su base conjugada se ilustran en la Figura 18.5.

Más adelante, en esta sección, se concretará más lo que significa *pequeñas* adiciones de ácido o base y *ligeros* cambios en la concentración de los componentes de la disolución reguladora y del pH. Descubriremos también que una disolución reguladora ácido acético/acetato de sodio es buena para mantener el pH casi constante sólo en el intervalo de aproximadamente 2 unidades de pH respecto a un pH = pK_a = 4,74. Para preparar una disolución reguladora que mantenga un pH casi constante fuera de este intervalo, debemos utilizar componentes reguladores distintos, como se sugiere en el Ejemplo 18.3.

EJEMPLO 18.3

Comprobación de las propiedades reguladoras de una disolución. Demuestre que una disolución de NH_3–NH_4Cl es una disolución reguladora. ¿En qué intervalo de pH espera que sea eficaz?

Solución

Para demostrar que una disolución tiene propiedades reguladoras, primero identifique un componente de la disolución que neutralice los ácidos y otro que neutralice las bases. En este caso, estos componentes son NH_3 y NH_4^+, respectivamente.

$$NH_3 + H_3O^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$
$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

Sabemos que en *todas* las disoluciones acuosas que contienen NH_3 y NH_4^+

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{y}$$

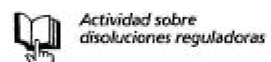
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Si una disolución tiene concentraciones aproximadamente iguales de NH_4^+ y NH_3, entonces, $[OH^-] \approx 1{,}8 \times 10^{-5}$ M; pOH ≈ 4,74; y pH ≈ 9,26. Las disoluciones amoníaco /cloruro de amonio son disoluciones reguladoras *básicas* que funcionan en el intervalo aproximado de pH de 8 a 10.

Ejemplo práctico A: Justifique que una mezcla de un ácido fuerte (como el HCl) y una sal de un ácido débil (como el $NaC_2H_3O_2$) puede ser una disolución reguladora.

(*Sugerencia*: ¿cuál es la reacción que produce $HC_2H_3O_2$? ¿qué proporción de HCl y $NaC_2H_3O_2$ se necesita para obtener una disolución reguladora?

Ejemplo práctico B: Justifique que una mezcla de NH_3 y HCl puede ser una disolución reguladora.



Con frecuencia es necesario calcular el pH de una disolución reguladora. Como mínimo, se necesita utilizar la expresión de la constante de ionización de un ácido débil o base débil. También puede ser necesaria la estequiometría de la disolución.

En el Ejemplo 18.4, primero determinamos las concentraciones estequiométricas de los componentes de la disolución reguladora. Después realizamos el cálculo del equilibrio de la misma manera que en los Ejemplos 18.1 y 18.2.

EJEMPLO 18.4

Cálculo del pH de una disolución reguladora. ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 25,5 g de $NaC_2H_3O_2$ en un volumen suficiente de $HC_2H_3O_2$ 0,550 M para obtener 500,0 mL de la disolución?

Solución

Primero necesitamos determinar la molaridad del $C_2H_3O_2^-$ correspondiente a 25,5 g de $NaC_2H_3O_2$ en 500,0 mL de disolución.

$$\text{cantidad de } C_2H_3O_2^- = 25{,}5 \text{ g de } NaC_2H_3O_2 \times \frac{1 \text{ mol } NaC_2H_3O_2}{82{,}04 \text{ g } NaC_2H_3O_2} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_3O_2^-}{1 \text{ mol } NaC_2H_3O_2}$$

$$= 0{,}311 \text{ mol } C_2H_3O_2^-$$

$$[C_2H_3O_2^-] = \frac{0{,}311 \text{ mol } C_2H_3O_2^-}{0{,}500 \text{ L}} = 0{,}622 \text{ M } C_2H_3O_2^-$$

Cálculo del equilibrio:

	$HC_2H_3O_2$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	$C_2H_3O_2^-$
conc. iniciales:							
ácido débil:	0,550 M				—		—
sal:	—				—		0,622 M
cambios:	$-x$ M				$+x$ M		$+x$ M
conc. equil:	$(0{,}550 - x)$ M				$+x$ M		$(0{,}622 + x)$ M

Como de costumbre, vamos a suponer que x es muy pequeño, de forma que $0{,}550 - x \approx 0{,}550$ y $0{,}622 + x \approx 0{,}622$. Demostraremos que esta simplificación es válida.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{(x)(0{,}622)}{0{,}550} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = \frac{0{,}550}{0{,}622} \times 1{,}8 \times 10^{-5} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1{,}6 \times 10^{-5}) = 4{,}80$$

Comprobación: Hemos visto que pH = pK_a = 4,74 cuando el ácido acético y el ion acetato están presentes en concentraciones iguales. Aquí la concentración de la *base* conjugada (ion acetato) es mayor que la del ácido acético. La disolución sería algo más básica (menos ácida) que la de pH = 4,74. Un pH de 4,80 es una respuesta razonable.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el pH de una disolución reguladora que se prepara disolviendo 23,1 g de $NaCHO_2$ en un volumen suficiente de $HCHO_2$ 0,432 M para obtener 500,0 mL de la disolución?

Ejemplo práctico B: En un manual de datos se encuentra que para preparar una determinada disolución reguladora se mezclan 63,0 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,200 M con 37,0 mL de $NaC_2H_3O_2$ 0,200 M. ¿Cuál es el pH de esta disolución reguladora?

Un punto que merece atención especial en el Ejemplo 18.4 es que si una disolución reguladora es eficaz, las simplificaciones $(M - x) \approx M$ y $(M + x) \approx M$ siempre serán válidas. Es decir, las concentraciones de *equilibrio* de los componentes de la disolución reguladora serán casi las mismas que sus concentraciones *estequiométricas*. Como resultado, en el Ejemplo 18.4, podríamos haber utilizado las concentraciones estequiométricas de los componentes de la disolución en la expresión

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{[H_3O^+](0{,}622)}{0{,}550} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

sin utilizar la tabla ICE. Podemos generalizar este procedimiento mediante la ecuación especial que introducimos a continuación.

Una ecuación para las disoluciones reguladoras: ecuación de Henderson-Hasselbalch

Aunque podemos seguir utilizando el formato indicado en el Ejemplo 18.4 para las disoluciones reguladoras, suele ser útil describir una disolución reguladora mediante una ecuación conocida como **ecuación de Henderson-Hasselbalch**. Por ejemplo, los bioquímicos y los biólogos moleculares utilizan con frecuencia esta ecuación. Para llegar a esta expresión de la constante de ionización, vamos a considerar una mezcla de un ácido débil hipotético, HA (como el $HC_2H_3O_2$) y su sal, NaA (como el $NaC_2H_3O_2$). Empezamos con las expresiones conocidas

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

y reordenamos el lado derecho de la expresión de K_a para obtener

$$K_a = [H_3O^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

A continuación tomamos el *logaritmo cambiado de signo* de cada miembro de esta ecuación.

$$-\log K_a = -\log[H_3O^+] - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Ahora, recordando que $pH = -\log[H_3O^+]$ y que $pK_a = -\log K_a$, obtenemos

$$pK_a = pH - \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Después, reordenamos la ecuación para obtener el pH.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Si tenemos en cuenta que A^- es la base conjugada del ácido débil HA, podemos escribir la Ecuación (18.2) más general, la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \qquad (18.2)$$

Para aplicar esta ecuación a una disolución reguladora ácido acético/ acetato de sodio, podemos utilizar pK_a del $HC_2H_3O_2$ y estas concentraciones: $[HC_2H_3O_2]$ para [ácido] y $[C_2H_3O_2^-]$ para [base conjugada]. Para aplicar la ecuación a una disolución reguladora cloruro de amonio/amoníaco, utilizamos pK_a del NH_4^+ y estas concentraciones: $[NH_4^+]$ para [ácido] y $[NH_3]$ para [base conjugada].

La Ecuación (18.2) es útil únicamente cuando podemos sustituir las concentraciones de equilibrio por las concentraciones estequiométricas o iniciales, para dar

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]_{\text{inicial}}}{[\text{ácido}]_{\text{inicial}}}$$

RECUERDE ▸ que la ecuación de Henderson-Hasselbalch es muy útil, pero probablemente no se sepa de memoria. Es fácil obtener los términos ácido y base conjugada. Es muy importante comprender los principios que conducen a esta ecuación, evitando los errores de utilizar incorrectamente la ecuación o aplicarla cuando no es válida.

evitando así la utilización de la tabla ICE. Sin embargo, esto conlleva limitaciones importantes en la validez de la ecuación. Más tarde veremos que también hay condiciones que deben cumplirse para que una mezcla sea una disolución reguladora efectiva. Aunque las siguientes reglas pueden ser excesivamente restrictivas en algunos casos, un método razonable para asegurarse de la eficacia reguladora y de la validez de la Ecuación (18.2), es comprobar que

1. La razón [base conjugada]/ [ácido] está dentro de los límites

$$0{,}10 < \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} < 10 \qquad (18.3)$$

2. La molaridad de ambos componentes de la disolución reguladora supera el valor de K_a al menos en un factor de 100.

Visto de otra manera, la Ecuación (18.2) funciona sólo para aquellos casos en los que la hipótesis $M - x \approx M$ es válida. Si se necesita una ecuación de segundo grado para resolver la expresión de la constante de equilibrio, la Ecuación (18.2) probablemente fallará.

Preparación de disoluciones reguladoras

Seleccione un ácido débil con un pK_a próximo al pH deseado.

↓

Calcule la razón $\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$ necesaria para dar el pH deseado.

↓

Calcule las concentraciones necesarias de ácido y su base conjugada.

Suponga que necesitamos una disolución reguladora con pH = 5,09. La Ecuación (18.2) plantea dos alternativas. Una es encontrar un ácido débil, HA, que tenga $pK_a = 5{,}09$ y preparar una disolución con la misma molaridad para el ácido y su sal.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 5{,}09 + \log 1 = 5{,}09$$

Aunque esta alternativa es sencilla conceptualmente, en general, no es práctica. Probablemente, no encontraremos inmediatamente un ácido débil soluble en agua con $pK_a = 5{,}09$. La segunda alternativa, resumida al margen, es utilizar un ácido débil común y barato como el ácido acético, $HC_2H_3O_2$ ($pK_a = 4{,}74$), y determinar una razón apropiada $[C_2H_3O_2^-]/[HC_2H_3O_2]$ para obtener un pH de 5,09. El Ejemplo 18.5 demuestra esta segunda alternativa.

EJEMPLO 18.5

Preparación de una disolución reguladora con un determinado pH. ¿Qué masa de $NaC_2H_3O_2$ debe disolverse en 0,300 L de $HC_2H_3O_2$ 0,25 M para obtener una disolución de pH = 5,09? (Suponga que el volumen de la disolución se mantiene constante en 0,300 L.)

Solución

El equilibrio entre los componentes de la disolución reguladora se expresa mediante la ecuación

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^- \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

y la expresión de la constante de ionización para el ácido acético.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Cada uno de los tres términos que aparecen en la expresión de la K_a debe ser una concentración de equilibrio. La $[H_3O^+]$ correspondiente a un pH de 5,09 es la concentración de equilibrio. Para la $[HC_2H_3O_2]$ supondremos que la concentración de equilibrio es igual a la concentración inicial o estequiométrica. El valor de $[C_2H_3O_2^-]$ que calculamos con la expresión de K_a es la concentración de equilibrio y suponemos que es también la misma que la concentración inicial. Así suponemos que ni la ionización del $HC_2H_3O_2$ para formar $C_2H_3O_2^-$ ni la hidrólisis del $C_2H_3O_2^-$ para formar $HC_2H_3O_2$ se producen con suficiente extensión como para que haya una gran diferencia entre las concentraciones iniciales y de equilibrio de los componentes de la disolución. Estos supuestos funcionan bien si se cumplen las condiciones establecidas en la expresión (18.3). Los términos de concentración importantes son

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,09} = 8,1 \times 10^{-6}\ M$$
$$[HC_2H_3O_2] = 0,25\ M$$
$$[C_2H_3O_2^-] = ?$$

La concentración de ion acetato necesaria en la disolución reguladora es

$$[C_2H_3O_2^-] = K_a \times \frac{[HC_2H_3O_2]}{[H_3O^+]} = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,25}{8,1 \times 10^{-6}} = 0,56\ M$$

Completamos el cálculo de la masa de acetato de sodio con algunos conceptos conocidos de la estequiometría de la disolución.

$$\text{masa} = 0,300\ L \times \frac{0,56\ mol\ C_2H_3O_2^-}{1\ L} \times \frac{1\ mol\ NaC_2H_3O_2}{1\ mol\ C_2H_3O_2^-}$$
$$\times \frac{82,0\ g\ NaC_2H_3O_2}{1\ mol\ NaC_2H_3O_2} = 14\ g\ NaC_2H_3O_2$$

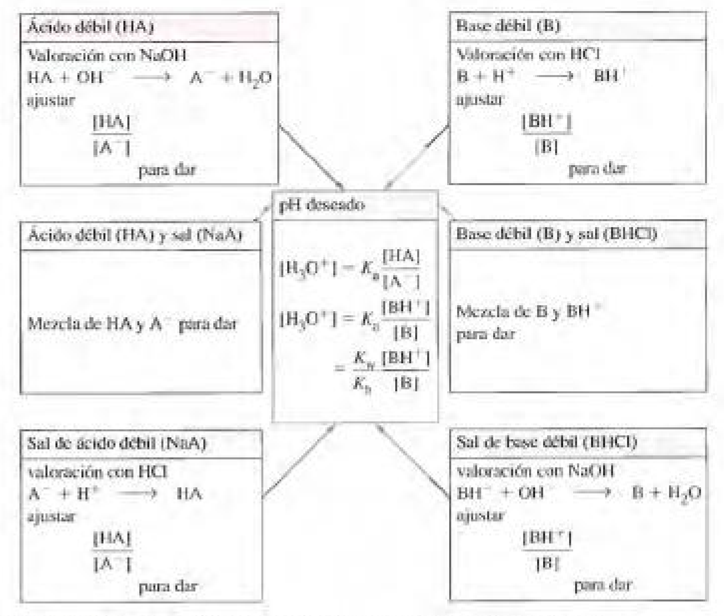
Ejemplo práctico A: ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ deben disolverse en 0,500 mL de NH_3 0,35 M para obtener una disolución con pH = 9,00? (Suponga que el volumen de la disolución se mantiene en 0,500 L.)

Ejemplo práctico B: En el Ejemplo práctico 18.3A se estableció que una mezcla adecuada de un ácido fuerte y una sal de un ácido débil es una disolución reguladora. Demuestre que una disolución formada por 33,05 g de $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O(s)$ en 300 mL de HCl 0,250 M debería tener pH ≈ 5,1.

En el Ejemplo 18.5 se obtuvo la razón deseada para $[C_2H_3O_2^-]/[HC_2H_3O_2]$ añadiendo 14 g de acetato de sodio a la disolución de $HC_2H_3O_2$ 0,25 M previamente preparada. Este es el método habitual de preparación de una disolución reguladora. También hay otros métodos que a veces son útiles. Se podría añadir suficiente NaOH(aq) a $HC_2H_3O_2$(aq) para neutralizar parcialmente el ácido, *formándose* $C_2H_3O_2^-$ como producto. Otro método es añadir suficiente $NaC_2H_3O_2$(s) a HCl(aq) para convertir todo el HCl a $HC_2H_3O_2$ y dejar algo de $C_2H_3O_2^-$ en exceso. Como vimos en el Capítulo 17, las aminas son bases débiles, de manera que una mezcla de una amina y su ácido conjugado en disolución acuosa es una disolución reguladora. Las disoluciones reguladoras formadas por aminas pueden prepararse de forma análoga a las de ácidos débiles. En la Figura 18.6 se resumen los diferentes métodos para preparar disoluciones reguladoras.

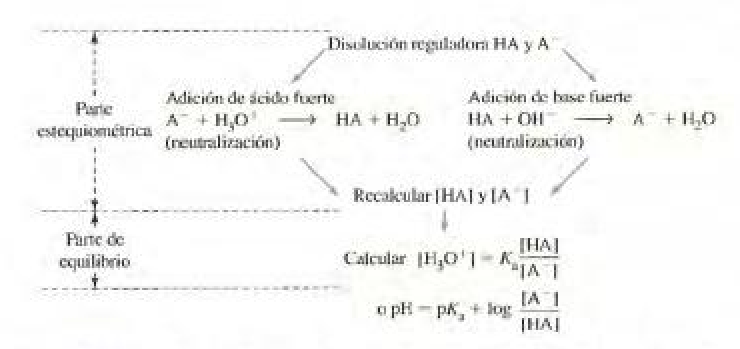
Cálculo de las variaciones de pH en las disoluciones reguladoras

Para calcular la variación de pH que se produce al añadir una pequeña cantidad de ácido o base fuerte a una disolución reguladora, primero debemos utilizar los principios de *estequiometría*. Así se establece la cantidad del componente de la disolución que se consume y la cantidad del otro componente que se forma. Después, podemos utilizar las nuevas concentraciones de ácido débil (o base débil) y su sal para calcular el pH de la disolución reguladora. Resumiendo, este problema lo resolvemos en dos etapas. Primero, se considera que la reacción de neutralización se produce de forma *completa* y después se determinan las nuevas concentraciones estequiométricas. En segundo lugar, utilizamos las concen-



▲ **FIGURA 18.6 Seis métodos de preparación de disoluciones reguladoras**
Dependiendo del intervalo de pH necesario y del tipo de experimento en el que va a utilizarse la disolución reguladora, esta disolución puede prepararse con un ácido débil o una base débil.

traciones estequiométricas en la expresión de la constante de equilibrio para obtener $[H_3O^+]$ y después calcular el pH. En el Ejemplo 18.6 se aplica este método y el resultado se ilustra en la Figura 18.7.



▲ **FIGURA 18.7 Cálculo del nuevo pH de una disolución reguladora después de añadir el ácido fuerte o la base fuerte**
Se indican las partes estequiométrica y de equilibrio del cálculo. Este esquema también puede aplicarse al par base-ácido conjugado BH^+/B, donde B es una base.

RECUERDE ▶ que $[HC_2H_3O_2] = 0{,}250$ M y $[C_2H_3O_2^-] = 0{,}560$ M son concentraciones *estequiométricas*. Las concentraciones de *equilibrio* correspondientes son $0{,}250 - x$ y $0{,}560 + x$, donde $x = [H_3O^+]$. Podemos sustituir las concentraciones de equilibrio por las estequiométricas porque x es muy pequeño.

EJEMPLO 18.6

Cálculo de las variaciones de pH en una disolución reguladora. ¿Cuál es el efecto sobre el pH cuando se añaden **(a)** 0,0060 mol de HCl y **(b)** 0,0060 mol de NaOH a 0,300 L de una disolución reguladora que es 0,250 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,560 M en $NaC_2H_3O_2$?

Solución

Para analizar el efecto de la adición de un ácido (a) o una base (b) sobre el pH de una disolución reguladora, el valor de referencia es el pH de la disolución reguladora. Este valor se obtiene utilizando la Ecuación (18.2).

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$= 4{,}74 + \log \frac{0{,}560}{0{,}250} = 4{,}74 + 0{,}35 = 5{,}09$$

(a) Cálculo estequiométrico: Hay que convertir todas las concentraciones a cantidades de sustancia en moles, y se supone que la neutralización es completa. Fundamentalmente es un cálculo de reactivo limitante, pero quizás más sencillo que muchos de los del Capítulo 4. Para neutralizar el H_3O^+ añadido, 0,0060 mol de $C_2H_3O_2^-$ se convierten en 0,0060 mol de $HC_2H_3O_2$.

	$C_2H_3O_2^-$	+ H_3O^+	→ $HC_2H_3O_2$	+ H_2O
disol. reguladora original:	0,300 L × 0,560 M = 0,168 mol		0,300 L × 0,250 M = 0,0750 mol	
adición:		0,0060 mol		
cambios:	−0,0060 mol	−0,0060 mol	+0,0060 mol	
dis. reguladora final:				
cantidad:	0,162 mol	(?)	0,0810 mol	
conc.:	0,162 mol/0,300 L = 0,540 M	(?)	0,0810 mol/0,300 L = 0,270 M	

Cálculo del equilibrio: Podemos volver a determinar el pH con la Ecuación (18.2), utilizando las nuevas concentraciones de equilibrio.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$= 4{,}74 + \log \frac{0{,}540}{0{,}270} = 4{,}74 + 0{,}30 = 5{,}04$$

Esta adición de 0,0060 mol de HCl *rebaja* el pH desde 5,09 a 5,04; esto es un cambio pequeño de pH.

(b) Cálculo estequiométrico: al neutralizar el OH^- añadido, 0,0060 mol de $HC_2H_3O_2$ se convierten en 0,0060 mol de $C_2H_3O_2^-$. El cálculo de las nuevas concentraciones iniciales se muestra en la última línea de la siguiente tabla.

	$HC_2H_3O_2$	+ OH^-	⟶ $C_2H_3O_2^-$	+ H_2O
disol. reguladora original:	0,300 L × 0,250 M = 0,0750 mol		0,300 L × 0,560 M = 0,168 mol	
adición:		0,0060 mol		
cambios:	−0,0060 mol	−0,0060 mol	+0,0060 mol	
dis. reguladora final:				
cantidad:	0,0690 mol	(?)	0,174 mol	
conc.:	0,0690 mol/0,300 L = 0,230 M	(?)	0,174 mol/0,300 L = 0,580 M	

Cálculo del equilibrio: este es el mismo tipo de cálculo que el del apartado (a), pero con concentraciones ligeramente diferentes.

$$pH = 4{,}74 + \log \frac{0{,}580}{0{,}230} = 4{,}74 + 0{,}40 = 5{,}14$$

La adición de 0,0060 mol de OH^- *aumenta* el pH desde 5,09 a 5,14; que es otro cambio pequeño.

Comprobación: El criterio de comprobación más importante en un cálculo de disoluciones reguladoras es que la magnitud del cambio en el pH sea pequeño y que el cambio se produzca en la dirección correcta: *descenso* del pH por adición de un ácido y *aumento* del pH por adición de una base.

Ejemplo práctico A: Se ha preparado 1,00 L de una disolución reguladora con concentraciones 0,350 M de $NaCHO_2$ (formiato de sodio) y 0,550 M de $HCHO_2$ (ácido fórmico). **(a)** ¿Cuál es el pH inicial? **(b)** ¿Cuál es el pH después de la adición de 0,0050 mol de HCl(aq)? (Suponga que el volumen se mantiene en 1,00 L.) **(c)** ¿Cuál sería el pH después de la adición de 0,0050 mol de NaOH a la disolución reguladora inicial?

Ejemplo práctico B: ¿Cuántos mililitros de HNO_3 6.0 M se deben añadir a 300,0 mL de la disolución reguladora del Ejemplo 18.6 para cambiar el pH desde 5,09 a 5,03?

Quizás ya se ha dado cuenta de una forma de simplificar el cálculo en el Ejemplo 18.6. Como los componentes de la disolución reguladora están siempre presentes en la misma disolución de volumen V, podemos sustituir directamente los números de moles en la Ecuación (18.2), independientemente del valor de V. Así, en el Ejemplo 18.6(b),

$$pH = 4{,}74 + \log \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 4{,}74 + \log \frac{0{,}174\ \cancel{mol/V}}{0{,}0690\ \cancel{mol/V}} = 4{,}74 + 0{,}40 = 5{,}14$$

Esta expresión es consistente también con la observación de que las disoluciones reguladoras no experimentan cambios de pH con la dilución. Diluir una disolución reguladora significa que aumenta su volumen V por adición de agua. Esta adición produce el mismo cambio en el numerador y denominador de la razón [base conjugada]/[ácido]. Esta razón permanece constante, igual que el pH.

Capacidad reguladora e intervalo de regulación

RECUERDE ▶ que como una regla general, las cantidades de los componentes de una disolución reguladora deben ser al menos diez veces mayores que la cantidad de ácido o base que la disolución reguladora tiene que neutralizar.

No es difícil ver que si a la disolución reguladora del Ejemplo 18.6 le añadimos más de 0,0750 mol de OH^-, 0,0750 mol de $HC_2H_3O_2$ se convierte por completo en 0,0750 mol de $C_2H_3O_2^-$, y permanece un exceso de OH^-. Entonces la disolución se hace bastante básica.

La **capacidad reguladora** se refiere a la cantidad de ácido o base que una disolución puede neutralizar sin que se produzca una variación apreciable de su pH. En general, la máxima capacidad reguladora existe cuando la concentración de un ácido débil y su base conjugada se mantienen *grandes* y *aproximadamente iguales entre sí.* El **intervalo de regulación** es el intervalo de pH en el que una disolución reguladora neutraliza eficazmente los ácidos y bases añadidos y mantiene un pH prácticamente constante. Como indica la Ecuación (18.2),

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

▶ El intervalo eficaz de una disolución reguladora amoníaco/cloruro de amonio se basa en el pK_a del NH_4^+, 9,26.

cuando la razón [base conjugada]/[ácido] = 1, pH = pK_a. Cuando la razón disminuye a 0,10, el pH *disminuye* en 1 unidad de pH con respecto al pK_a porque $\log 0{,}10 = -1$. Si la razón aumenta hasta 10, el pH *aumenta* en 1 unidad debido a que $\log 10 = 1$. A efectos prácticos, este intervalo de 2 unidades de pH es el intervalo máximo en el que debe variar el pH de una disolución reguladora. Para las disoluciones reguladoras ácido acético–acetato de sodio el intervalo efectivo de pH es aproximadamente 3,7–5,7; para las disoluciones de amoníaco–cloruro de amonio, el intervalo de pH es aproximadamente 8,3–10,3.



▲ Una maestra cervecera inspeccionando la temperatura y el pH en la fabricación de cerveza.

Aplicaciones de las disoluciones reguladoras

Un ejemplo importante de un sistema controlado por una disolución reguladora se encuentra en la sangre, que necesita mantenerse a un pH de 7,4. Consideraremos el control del pH de la sangre en el apartado *Atención a...* al final del capítulo, pero también hay otras aplicaciones importantes de las disoluciones reguladoras.

El estudio de proteínas con frecuencia debe llevarse a cabo en medios con el pH controlado porque las estructuras de las moléculas de proteínas, incluyendo el tamaño y el tipo de cargas eléctricas que llevan, dependen del pH (*véase* la Sección 28.4). Una enzima típica es una proteína capaz de catalizar una reacción bioquímica, de manera que la actividad enzimática está estrechamente unida a la estructura de proteínas y, por consiguiente, al pH. La mayor parte de las enzimas del cuerpo tienen su máxima actividad entre pH 6 y pH 8. El estudio de la actividad enzimática en el laboratorio requiere generalmente trabajar con sistemas tamponados en este intervalo de pH.

El control del pH es importante con frecuencia en los procesos industriales. Por ejemplo, en la trituración de la cebada, la primera etapa en la fabricación de cerveza, el pH de la disolución debe mantenerse de 5,0 a 5,2, de forma que las enzimas proteasa y peptidasa puedan hidrolizar las proteínas de la cebada. El inventor de la escala de pH, Søren Sørensen fue un científico que investigó en una fábrica de cerveza.

En el próximo capítulo, consideraremos la importancia de las disoluciones reguladoras en los procesos de solubilidad/precipitación.

18.3 Indicadores ácido-base

Un **indicador ácido-base** es una sustancia cuyo color depende del pH de la disolución donde se ha añadido. En este capítulo y en otros anteriores, se ha mostrado la aplicación de los indicadores ácido-base en varias fotografías. El indicador escogido depende precisamente de la acidez o basicidad de la disolución. En esta sección consideraremos cómo funciona un indicador ácido-base y cómo se selecciona un indicador adecuado para una medida de pH.

El indicador existe en dos formas: (1) un ácido débil, representada simbólicamente por HIn con un determinado color, y (2) su base conjugada, representada por In^- que tiene un color diferente. Cuando se añade una pequeña cantidad de indicador a una disolución, el indicador no afecta al pH de la disolución. Sin embargo, el equilibrio de ionización del indicador se ve afectado por la $[H_3O^+]$ de la disolución.

$$\underset{\text{color del ácido}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{color de la base}}{In^-}$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, vemos que el *aumento* de $[H_3O^+]$ en la disolución desplaza el equilibrio hacia la izquierda aumentando la proporción de HIn y de ahí el color de la forma ácida. La *disminución* de $[H_3O^+]$ en la disolución desplaza el equilibrio hacia la derecha aumentando la proporción de In^- y de ahí el color de la forma básica. El color de la disolución depende de las proporciones relativas del ácido y la base. El pH de la disolución puede relacionarse con estas proporciones relativas y con el pK_a del indicador por medio de una ecuación similar a la Ecuación (18.2).

$$pH = pK_{HIn} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad (18.4)$$

► El "color" ácido de algunos indicadores es incoloro

En general, si el 90% o más de un indicador se encuentra en la forma ácida HIn, la disolución tomará el color del ácido. Si el 90 % o más se encuentra en la forma In^-, la disolución toma el color de la base (o anión). Si las concentraciones de HIn y In^- son aproximadamente iguales, el indicador se encuentra en un proceso de cambio de una forma a otra y tiene un color intermedio. El cambio completo de color se produce aproximadamente en un intervalo de *2 unidades de pH*, con $pH = pK_{HIn}$, en el valor medio del intervalo.

Indicador	pH 0–12	
Amarillo de alizarina-R	Amarillo	Violeta
Timolftaleína	Incoloro	Azul
Fenolftaleína	Incoloro	Rojo
Azul de timol (Intervalo básico)	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	Amarillo	Rojo
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul
Rojo de clorofenol	Amarillo	Rojo
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul
Naranja de metilo	Rojo	Amarillo-naranja
Azul de bromofenol	Amarillo	Azul-violeta
Azul de timol (intervalo ácido)	Rojo	Amarillo
Violeta de metilo	Amarillo	Violeta

(a) 8 9 10

(b) 6 7 8

(c) 0 1 2

▲ **FIGURA 18.8 Cambios de pH y de color de algunos indicadores ácido-base**
Los indicadores descritos y los valores de pH a los que cambian el color son (a) azul de timol (pH 8 − 10); (b) rojo de fenol (pH 6 − 8); (c) violeta de metilo (pH 0 − 2).

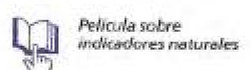


TABLA 18.1 pH y colores de los indicadores ácido-base

Color ácido	Color intermedio	Color básico
$[In^-]/[HIn] < 0{,}10$	$[In^-]/[HIn] \approx 1$	$[In^-]/[HIn] > 10$
$pH < pK_{HIn} + \log 0{,}10$	$pH \approx pK_{HIn} + \log 1$	$pH > pK_{HIn} + \log 10$
$pH < pK_{HIn} - 1$	$pH \approx pK_{HIn}$	$pH > pK_{HIn} + 1$

En la Figura 18.8 se muestran los intervalos de colores y de pH para varios indicadores ácido-base. En la Tabla 18.1 se presenta un resumen de estas ideas y a continuación se muestra su aplicación con un ejemplo.
Azul de bromotimol, $pK_{HIn} = 7{,}1$



Un indicador ácido-base se prepara normalmente como una disolución (en agua, etanol, u otro disolvente). En las valoraciones ácido-base se añaden unas gotas de disolución de indicador a la disolución que se va a valorar. Para otros casos, se impregna papel poroso con una disolución del indicador y se seca. Cuando se introduce este papel en la disolución que se va a valorar, adquiere un color determinado de acuerdo con el pH de la disolución. Este papel se llama normalmente *papel de pH*.



▲ Comprobación del contenido de cloro y del pH en el agua de una piscina.

Aplicaciones

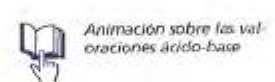
Los indicadores ácido-base se aplican en los casos en que sólo es necesaria una determinación aproximada del pH. Por ejemplo, se utilizan en el análisis de suelos, para determinar su pH aproximado. Los terrenos normalmente son ácidos en las regiones con muchas lluvias y abundante vegetación, y alcalinos en las regiones más áridas. Sin embargo, el pH puede variar considerablemente con las condiciones locales. Si un terreno es demasiado ácido para un determinado cultivo, su pH puede aumentar añadiendo cal apagada [$Ca(OH)_2$]. Para disminuir el pH de un terreno, puede añadirse materia orgánica.

Para las piscinas, los agentes clorantes son más efectivos a un pH aproximado de 7,4. A este pH se evita el crecimiento de las algas y se minimiza la corrosión de las tuberías de la piscina. El rojo de fenol es el indicador que se utiliza habitualmente en el control del agua de las piscinas (*véase* la Figura 18.8). Si la cloración se realiza con $Cl_2(g)$, el agua de la piscina se acidifica debido a la reacción del Cl_2 con H_2O: $Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- + HOCl$. En este caso se utiliza una sustancia básica como el carbonato de sodio para aumentar el pH. Otro agente clorante muy utilizado es el hipoclorito de sodio, NaOCl(aq), que se obtiene mediante la reacción del $Cl_2(g)$ con *exceso* de NaOH(aq): $Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow Cl^- + OCl^- + H_2O$. El exceso de NaOH aumenta el pH del agua de la piscina. El pH se ajusta añadiendo a la piscina un ácido como el HCl o H_2SO_4.

18.4 Reacciones de neutralización y curvas de valoración

Como vimos en la discusión de la estequiometría de las reacciones de valoración (*véase* la Sección 5.7), el **punto de equivalencia** de una reacción de neutralización es el punto de la reacción en el que se han consumido *tanto* el ácido como la base, es decir en el que *ninguno* de los dos se encuentra en exceso.

En una valoración, la disolución que se neutraliza, por ejemplo la disolución ácida, se coloca en un matraz o vaso de precipitados junto con unas gotas de un indicador ácido-base. La otra disolución utilizada en la valoración, la base, se añade con la bureta, y se denomina **valorante.** El valorante se añade al ácido, primero rápidamente y luego gota a gota hasta el punto de equivalencia (*recuerde* la Figura 5.10). El punto de equivalencia se reconoce por el cambio de color del indicador ácido-base. El punto en el que el indicador cambia de color en una valoración se denomina **punto final** del indicador. El punto final debe coincidir con el punto de equivalencia de la neutralización. Es decir, si el punto final del indicador está cerca del punto de equivalencia de la neutralización, el cambio de color marcado por el punto final, indicará que se ha alcanzado el punto de equivalencia. Este ajuste se puede conseguir eligiendo un indicador cuyo cambio de color se produzca en un intervalo de pH que incluya el pH del punto de equivalencia.



Animación sobre las valoraciones ácido-base

Una **curva de valoración** es un gráfico del pH frente al volumen del valorante, la disolución de la bureta. La mayor parte de las curvas de valoración se construyen fácilmente midiendo el pH durante la valoración con un pH-metro y representando los datos en un registro gráfico. En esta sección se tratarán los cálculos necesarios para establecer el pH en los distintos puntos de una valoración. Estos cálculos servirán como revisión de algunos aspectos de los equilibrios ácido-base considerados en este capítulo y en el capítulo anterior.

El milimol

En una valoración, el volumen de disolución añadido con una bureta es menor de 50 mL (normalmente alrededor de 20–25 mL), y la molaridad de la disolución utilizada para la valoración generalmente es menor de 1 M. Normalmente la cantidad de OH^- (o H_3O^+) añadida con la bureta en una valoración es sólo de unas pocas milésimas de mol, por ejemplo, $5{,}00 \times 10^{-3}$ mol. En los cálculos, con frecuencia es más fácil trabajar con milimoles que con moles. El símbolo de **milimol** es **mmol**, es decir, una milésima de mol, o 10^{-3} mol.

Recuerde que en el Capítulo 4 se definió la molaridad como el número de moles por litro. Podemos deducir una definición alternativa de molaridad convirtiendo los moles a milimoles y los litros a mililitros.

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{mol}/1000}{\text{L}/1000} = \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$$

Así, la expresión del Capítulo 4: la cantidad de soluto es el producto de la molaridad por el volumen de la disolución (*véase* la Sección 4.3) puede expresarse como mol/L × L = mol o como mmol/mL × mL = mmol.

Valoración de un ácido fuerte con una base fuerte

Suponga que se colocan 25,00 mL de HCl 0,100 M (un ácido *fuerte*) en un matraz pequeño o vaso de precipitados y después se añade con la bureta NaOH 0,100 M (una base *fuerte*). Podemos calcular el pH de la disolución resultante en diferentes momentos de la valoración y representar esos valores de pH frente al volumen de NaOH añadido. A partir de esta curva de valoración, podemos establecer el pH en el punto de equivalencia y elegir un indicador adecuado para la valoración. En el Ejemplo 18.7 se indican algunos cálculos representativos.

EJEMPLO 18.7

Cálculo de los puntos de una curva de valoración: valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. ¿Cuál es el pH en cada uno de los siguientes puntos en la valoración de 25,00 mL de HCl 0,100 M con NaOH 0,100 M?

(a) antes del comienzo de la adición de NaOH (*pH inicial*).

(b) después de la adición de 24,0 mL de NaOH 0,100 M (*antes del punto de equivalencia*).

(c) después de la adición de 25,0 mL de NaOH 0,100 M (*en el punto de equivalencia*).

(d) después de la adición de 26,0 mL de NaOH 0,100 M (*después del punto de equivalencia*)

Solución

Primero vamos a escribir la ecuación de la valoración en las formas iónica e iónica neta.

Forma iónica: $H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l)$

Forma iónica neta: $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$

(a) Antes del comienzo de la adición de NaOH sólo hay HCl 0,100 M. Esta disolución tiene $[H_3O^+] = 0{,}100$ M y pH = 1,00.

(b) El número de milimoles de H_3O^+ que hay que valorar es

$$25{,}00\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mmol } H_3O^+}{1\ \text{mL}} = 2{,}50\ \text{mmol } H_3O^+$$

El número de milimoles de OH^- presentes en 24,00 mL de NaOH 0,100 M es

$$24{,}00\ \text{mL} \times \frac{0{,}100\ \text{mmol } OH^-}{1\ \text{mL}} = 2{,}40\ \text{mmol } OH^-$$

Ahora podemos expresar la ecuación iónica neta de la reacción de neutralización con el esquema habitual.

	H_3O^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	$2\,H_2O$
presente inicialmente:	2,50 mmol		—		
adición:			2,40 mmol		
cambios:	−2,40 mmol		−2,40 mmol		
después de la reacción:	0.10 mmol		≈0		

En 49,00 mL de disolución (25,00 mL del ácido original + 24,00 mL de la base añadida) quedan 0,10 mmol de H_3O^+.

$$[H_3O^+] = \frac{0{,}10 \text{ mmol } H_3O^+}{49{,}00 \text{ mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70$$

(c) El punto de equivalencia es el punto en el que el HCl está completamente neutralizado y no hay exceso de NaOH. Como puede verse en la forma iónica de la ecuación de la reacción de neutralización, la disolución en el punto de equivalencia es simplemente NaCl(aq). Como vimos en la Sección 17.7, puesto que ni los iones Na^+ ni los Cl^- se hidrolizan en agua, el pH = 7,00.

(d) Para determinar el pH de la disolución después del punto de equivalencia, podemos volver al esquema del apartado (b), excepto que ahora el ion OH^- se encuentra en exceso. La cantidad de OH^- añadida es 26,00 mL × 0,100 mmol/L = 2,60 mmol.

	H_3O^+	+	OH^-	$\longrightarrow$	$2\,H_2O$
presente inicialmente:	2,50 mmol		—		
adición:			2,60 mmol		
cambios:	−2,50 mmol		−2,50 mmol		
después de la reacción:	≈0		0,10 mmol		

En 51,00 mL de disolución (25,00 mL del ácido original + 26,00 mL de la base añadida) hay 0,10 mmol de NaOH en exceso. La concentración de OH^- en esta disolución es

$$[OH^-] = \frac{0{,}10 \text{ mmol } OH^-}{51{,}00 \text{ mL}} = 2{,}0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pOH = -\log(2{,}0 \times 10^{-3}) = 2{,}70 \qquad pH = 14{,}00 - 2{,}70 = 11{,}30$$

Ejemplo práctico A: Para la valoración de 25,00 mL de HCl 0,150 M con NaOH 0,250 M, calcule **(a)** el pH inicial; **(b)** el pH cuando la neutralización se ha completado hasta un 50%; **(c)** el pH cuando la neutralización se ha completado en un 100%; y **(d)** el pH cuando se ha añadido 1,00 mL de NaOH después del punto de equivalencia.

Ejemplo práctico B: Para la valoración de 50,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,00812 M con HCl 0,0250 M , calcule **(a)** el pH inicial; **(b)** el pH cuando la neutralización se ha completado hasta un 50%; **(c)** el pH cuando la neutralización se ha completado en un 100,0 %.

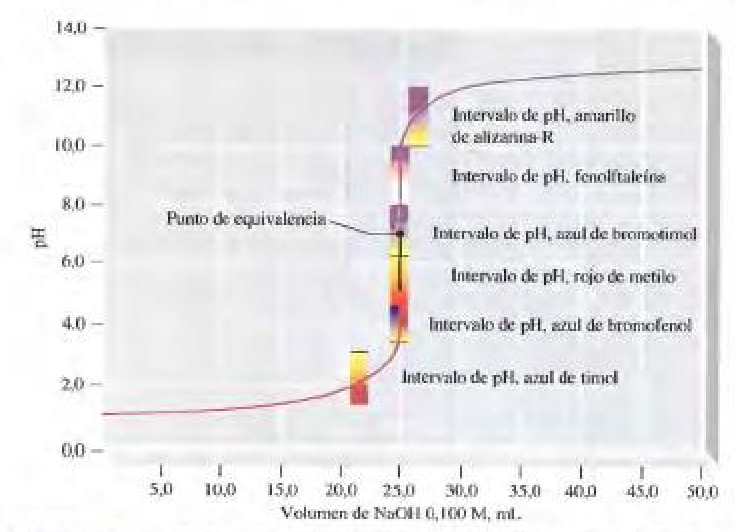
La Figura 18.9 presenta los datos pH-volumen y la curva de valoración para la valoración HCl-NaOH. A partir de esta figura podemos establecer las principales características de la curva de valoración de un *ácido fuerte con una base fuerte.*

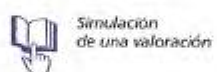
- El pH tiene un valor bajo al comienzo de la valoración.
- El pH cambia lentamente hasta justo cerca del punto de equivalencia.
- En el punto de equivalencia el pH aumenta muy bruscamente, quizás en 6 unidades por la adición de solamente 0,10 mL (2 gotas) de base.
- Después del punto de equivalencia, el pH de nuevo aumenta pero sólo ligeramente.
- Cualquier indicador ácido-base cuyo color cambie en el intervalo de pH aproximado entre 4 y 10, es adecuado para esta valoración.

En la valoración de una base fuerte con un ácido fuerte, podemos obtener una curva de valoración prácticamente idéntica a la de la Figura 18.9 representando el pOH frente al volumen de valorante (el ácido fuerte). También podemos hacer una serie de observaciones semejantes a las enunciadas anteriormente sustituyendo el pH por el pOH en cada frase. Alternativamente, si representamos el pOH frente al volumen de valorante, el áci-

Datos de la valoración

mL NaOH(aq)	pH
0,00	1,00
10,00	1,37
20,00	1,95
22,00	2,19
24,00	2,70
25,00	7,00
26,00	11,30
28,00	11,75
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52





▲ FIGURA 18.9 **Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte–25,00 mL de HCl 0,100 M con NaOH 0,100 M**
Los indicadores cuyos intervalos de viraje se encuentran en la parte de más pendiente de la curva de valoración son los adecuados para esta valoración. El azul de timol cambia de color demasiado pronto y el amarillo de alizarina, demasiado tarde.

do fuerte, la curva de la valoración se parece a la de la Figura 18.9 invertida de arriba abajo, como se muestra en la Figura 18.10.



▲ FIGURA 18.10
Curva de valoración de una base fuerte con un ácido fuerte

Valoración de un ácido débil con una base fuerte

Existen varias diferencias importantes entre la valoración de un ácido débil con una base fuerte y un ácido fuerte con una base fuerte, pero hay una característica *invariable* cuando se comparan las dos valoraciones.

> El volumen de base necesaria para valorar hasta el punto de equivalencia volúmenes iguales de disoluciones de ácidos con la misma molaridad es independiente de la fuerza del ácido.

Podemos considerar que la neutralización de un ácido débil como el $HC_2H_3O_2$ implica la transferencia directa de protones desde las moléculas de $HC_2H_3O_2$ a los iones OH^-. En la neutralización de un ácido fuerte la transferencia es desde los iones H_3O^+. En los dos casos el ácido y la base reaccionan de acuerdo con una razón molar 1:1.

$$HC_2H_3O_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + C_2H_3O_2^-$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + H_2O$$

Cuando se trate una valoración de un ácido débil con una base fuerte, dividiremos el cálculo en una parte estequiométrica y una parte de equilibrio para tener en cuenta la ionización parcial del ácido débil. La estrategia del cálculo es análoga a la adoptada cuando consideramos la adición de una base fuerte a una disolución reguladora. En el Ejemplo 18.8 y en la Figura 18.11 se considera la valoración de 25.00 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M con NaOH 0,100 M.

EJEMPLO 18.8

Cálculo de los puntos de una curva de valoración: valoración de un ácido débil con una base fuerte. ¿Cuál es el pH en cada uno de los siguientes puntos de la valoración de 25,00 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M con NaOH 0,100 M?

(a) Antes del comienzo de la adición de NaOH (*pH inicial*).

(b) Después de la adición de 10,00 mL de NaOH 0,100 M (*antes del punto de equivalencia*).

(c) Después de la adición de 12,50 mL de NaOH 0,100 M (*en la mitad de la neutralización*).

(d) Después de la adición de 25,00 mL de NaOH 0,100 M (*punto de equivalencia*).

(e) Después de la adición de 26,00 mL de NaOH 0,100 M (*después del punto de equivalencia*).

Solución

(a) La concentración inicial $[H_3O^+]$ se calcula como en el Ejemplo 17.6 $pH = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = 2,89$.

(b) El número de milimoles de $HC_2H_3O_2$ que debe neutralizarse es

$$25,00 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mmol } HC_2H_3O_2}{1 \text{ mL}} = 2,50 \text{ mmol } HC_2H_3O_2$$

En este punto de la valoración el número de milimoles de OH^- añadido es

$$10,00 \text{ mL} \times \frac{0,100 \text{ mmol } OH^-}{1 \text{ mL}} = 1,00 \text{ mmol } OH^-$$

El volumen total de disolución = 25,00 mL del ácido original + 10,00 mL de la base añadida = 35,00 mL. Introducimos esta información en los lugares adecuados del siguiente esquema.

Cálculo estequiométrico

	$HC_2H_3O_2$	+	OH^-	$\longrightarrow$	$C_2H_3O_2^-$	H_2O
presente inicialmente:	2,50 mmol		—		—	
adición:			1,00 mmol			
cambios:	−1,00 mmol		−1,00 mmol		+1,00 mmol	
después de la reacción:						
mmol:	1,50 mmol				1,00 mmol	
conc:	1,50 mmol/35,00 mL 0,0429 M		≈0		1,00 mmol/35,00 mL 0,0286 M	

Cálculo del equilibrio: la forma más directa es admitir que la disolución de ácido acético-acetato de sodio es una disolución reguladora cuyo pH puede calcularse por la ecuación de Henderson-Hasselbalch. Está justificado el uso de esta ecuación por dos razones: (1) la relación: $[C_2H_3O_2^-]/[HC_2H_3O_2] = 0,0286/0,0429 = 0,667$ (satisface el requisito de estar comprendida entre 0,10 y 10 visto en la Sección 18.2), y (2) las concentraciones $[C_2H_3O_2^-]$ y $[HC_2H_3O_2]$ superan a K_a $(1,8 \times 10^{-5})$ en los factores $1,6 \times 10^3$ y $2,4 \times 10^3$, respectivamente (satisfaciendo el requerimiento citado en la Sección 17.5, que el factor sea superior a 100). Así,

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,74 + \log \frac{0,0286}{0,0429} = 4,74 - 0,18 = 4,56$$

Todavía más sencillo sería sustituir los números de milimoles de $C_2H_3O_2^-$ y $HC_2H_3O_2$ directamente en la ecuación de Henderson-Hasselbalch sin convertirlos a molaridades. Es decir,

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4,74 + \log \frac{1,00 \cancel{\text{mmol}/V}}{1,50 \cancel{\text{mmol}/V}} = 4,74 - 0,18 = 4,56$$

RECUERDE ▶
que la ecuación de Henderson-Hasselbalch (Ecuación 18.2) podría ser inexacta en las primeras etapas de la valoración y muy cerca del punto de equivalencia. En el primer caso, $[C_2H_3O_2^-]/[HC_2H_3O_2] < 0,10$; y en el segundo, $[C_2H_3O_2^-]/[HC_2H_3O_2] > 10$.

(c) Cuando se han añadido 12,50 mL de NaOH 0,100 M, se han añadido 12,50 × 0,100 = 1,25 mmol OH^-. Como se puede ver en el siguiente esquema, es una cantidad suficiente de base para neutralizar exactamente *la mitad* del ácido.

	$HC_2H_3O_2$	+ OH^- ⟶	$C_2H_3O_2^-$	+ H_2O
presente inicialmene:	2,50 mmol	—	—	
adición:		1,25 mmol		
cambios:	−1,25 mmol	−1,25 mmol	+1,25 mmol	
después de la reacción:	1,25 mmol		1,25 mmol	

Aplicando de nuevo la ecuación de Henderson-Hasselbalch, se obtiene

$$pH = pK_a + \log\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 4{,}74 + \log\frac{1{,}25\ \text{mmol}/V}{1{,}25\ \text{mmol}/V} = 4{,}74 + \log 1 = 4{,}74$$

(d) La neutralización se completa en el punto de equivalencia y se producen 2,50 mmol de $NaC_2H_3O_2$ en 50,00 mL de disolución, formándose una disolución de $NaC_2H_3O_2$ 0,0500 M. La cuestión ahora es "¿cuál es el pH de una disolución de $NaC_2H_3O_2$ 0,0500 M?" Para responder a esta pregunta es necesario tener en cuenta que el ion $C_2H_3O_2^-$ se hidroliza y el ion Na^+ no se hidroliza. La reacción de hidrólisis y el valor de K_b son

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}0\times10^{-14}}{1{,}8\times10^{-5}} = 5{,}6\times10^{-10}$$

Con un esquema semejante al utilizado en el cálculo de la hidrólisis del Ejemplo 17.13, obtenemos la siguiente expresión, donde $x = [OH^-]$ y $x \ll 0{,}0500$

$$K_b = \frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]} = \frac{x\cdot x}{0{,}0500 - x} = 5{,}6\times10^{-10}$$

$$x^2 = 2{,}8\times10^{-11} \qquad x = [OH^-] = 5{,}3\times10^{-6}\ M$$

$$pOH = -\log(5{,}3\times10^{-6}) = 5{,}28$$

$$pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 5{,}28 = 8{,}72$$

(e) La cantidad de OH^- añadida es 26,00 mL × 0,100 mmol/mL = 2,60 mmol. El volumen de disolución es 25,00 mL de ácido + 26,00 mL de base = 51,00 mL. Los 2,60 mmol de OH^- neutralizan los 2,50 mmol de ácido disponible, y quedan en *exceso* 0,10 mmol de OH^-. Después del punto de equivalencia, el pH de la disolución está determinado por el exceso de base *fuerte*.

$$[OH^-] = \frac{0{,}10\ \text{mmol}\ OH^-}{51{,}00\ \text{mL}} = 2{,}0\times10^{-3}\ M$$

$$pOH = -\log(2{,}0\times10^{-3}) = 2{,}70 \qquad pH = 14{,}00 - 2{,}70 = 11{,}30$$

Ejemplo práctico A: Se valora una muestra de 20,00 mL de HF 0,150 M con NaOH 0,250 M. Calcule **(a)** el pH inicial; y el pH cuando se ha neutralizado **(b)** el 25,0%, **(c)** el 50,0%, **(d)** el 100,0%.

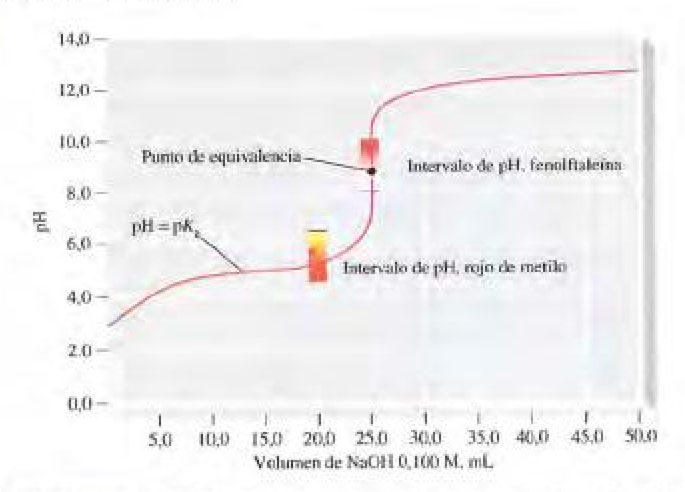
(*Sugerencia:* ¿cuál es la cantidad inicial de HF, y qué cantidades quedan sin neutralizar en los puntos en cuestión?)

Ejemplo práctico B: Para la valoración de 50,00 mL de NH_3 0,106 M con HCl 0,225 M, calcule **(a)** el pH inicial; y el pH cuando se ha neutralizado **(b)** el 25,0 %; **(c)** el 50,0 %; **(d)** el 100,0 %.

Estas son las principales características de la curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte (*véase* la Figura 18.11).

Datos de la valoración

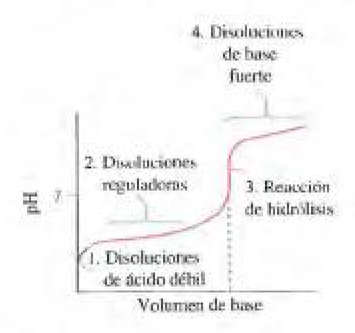
mL NaOH(aq)	pH
0,00	2,89
5,00	4,14
10,00	4,57
12,50	4,74
15,00	4,92
20,00	5,35
24,00	6,12
25,00	8,72
26,00	11,30
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52



▲ FIGURA 18.11 **Curva de valoración de un ácido débil con una base fuerte–25,00 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M con NaOH 0,100 M**
La fenolftaleína es un indicador adecuado para esta valoración, pero el rojo de metilo no. Cuando se ha neutralizado exactamente la mitad del ácido, $[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-]$ y $pH = pK_a = 4,74$.

1. El pH inicial es más alto (menos ácido) que en la valoración de un ácido fuerte. (El ácido débil sólo está parcialmente ionizado.)
2. Al comienzo de la valoración hay un aumento inicial brusco del pH. El anión formado en la neutralización del ácido débil es un ion común que reduce la ionización del ácido.
3. En un amplio intervalo de la curva, antes del punto de equivalencia, el pH varía sólo levemente. (Las disoluciones correspondientes a esta parte de la curva son disoluciones reguladoras.)
4. En el punto medio de la neutralización, $pH = pK_a$, porque $[HA] = [A^-]$.
5. En el punto de equivalencia el $pH > 7$. (La base conjugada de un ácido débil se hidroliza, produciéndose OH^-.)
6. Después del punto de equivalencia, la curva de valoración es idéntica a la de un ácido fuerte con una base fuerte. (En esta parte de la valoración el pH viene determinado por completo por la concentración de OH^- sin reaccionar.)
7. La parte más pendiente de la curva de valoración cerca del punto de equivalencia corresponde a un intervalo de pH relativamente pequeño (desde aproximadamente pH 7 a pH 10).
8. La selección de los indicadores adecuados para la valoración está más limitada que en una valoración ácido fuerte-base fuerte. (No se puede utilizar un indicador cuyo cambio de color se produzca por debajo de pH 7.)

Como se indica en el Ejemplo 18.8 y en la Figura 18.9, los cálculos necesarios para la curva de valoración de un ácido débil-base fuerte son de cuatro tipos diferentes, dependiendo de la parte de la curva de valoración que se describa. Un tipo de valoración que normalmente no puede realizarse de forma correcta es la de un ácido débil con una base débil (o viceversa). La variación del pH al añadir el agente valorante es demasiado pequeña para localizar el punto de equivalencia con un indicador ácido-base.



▲ FIGURA 18.12
Construcción de la curva de valoración para un ácido débil con una base fuerte
Los cálculos necesarios para representar este gráfico se ilustran en el Ejemplo 18.8 y se pueden dividir en *cuatro* tipos.

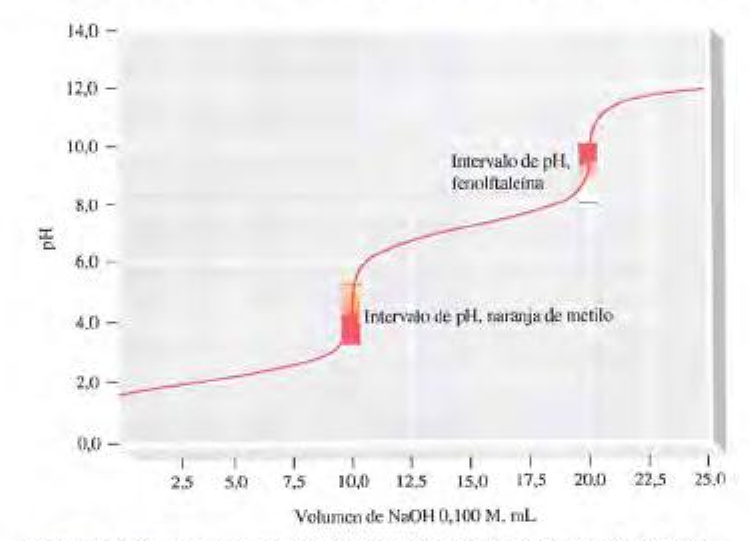
1. pH de un ácido débil puro (pH inicial)
2. pH de una disolución reguladora de un ácido débil y su sal (en un intervalo amplio antes del punto de equivalencia)
3. pH de la disolución de una sal que se hidroliza (punto de equivalencia)
4. pH de la disolución de una base fuerte (en un amplio intervalo después del punto de equivalencia)

▶ Esta neutralización en etapas sólo se observa si las sucesivas constantes de ionización (K_{a_1}, K_{a_2}, ...) difieren significativamente de magnitud, por ejemplo en un factor de 10^3 o más. Si esta diferencia es menor, la segunda etapa de neutralización empieza antes de que termine la primera, y así sucesivamente.

Valoración de un ácido poliprótico débil

La evidencia más sorprendente de la ionización por etapas de un ácido es su curva de valoración. Para un ácido poliprótico se espera encontrar un punto de equivalencia separado para cada uno de los hidrógenos ácidos. Así, para el H_3PO_4 se esperan tres puntos de equivalencia cuando se valora con NaOH(aq). En la neutralización del ácido fosfórico con hidróxido de sodio, primero prácticamente todas las moléculas de H_3PO_4 se convierten en su sal, NaH_2PO_4. Después toda la sal NaH_2PO_4 se convierte en Na_2HPO_4; y finalmente la sal Na_2HPO_4 se convierte en Na_3PO_4.

La valoración de 10,0 mL de H_3PO_4 0,100 M con NaOH 0,100 M se describe en la Figura 18.13. Observe que los dos primeros puntos de equivalencia se encuentran a intervalos iguales en el eje de abcisas, a 10,0 mL y a 20,0 mL. Aunque se espera un tercer pun-



▲ FIGURA 18.13 **Valoración de un ácido débil poliprótico–10,0 mL de H_3PO_4 0,100 M con NaOH 0,100 M**
Se necesita un volumen de 10,0 mL de NaOH 0,100 M para alcanzar el primer punto de equivalencia. Para alcanzar el segundo punto de equivalencia, se necesita un volumen adicional también de 10,0 mL.



¿Está preguntándose...?

¿Cómo calcular los valores del pH en diferentes puntos de la curva de valoración en la Figura 18.13?

El pH inicial de la disolución de H_3PO_4 0,100 M puede calcularse con la expresión de K_{a_1} del H_3PO_4 (*recuerde* el Ejemplo 17.9). Para la región de la curva con ascensión lenta, antes del punto de equivalencia, las especies predominantes son H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$, que actúan como una disolución reguladora. Podemos calcular el pH para esta parte de la curva utilizando la Ecuación (18.2). Así, en la mitad del recorrido hasta el punto de equivalencia, donde $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$, pH = pK_{a_1}. Entre el primero y el segundo punto de equivalencia, las especies predominantes son $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}, y los cálculos pueden hacerse mediante la expresión de K_{a_2}. En el punto medio de esta parte de la curva, pH = p K_{a_2}. Después del segundo punto de equivalencia, las especies predominantes son HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. Aunque pueden hacerse los cálculos en esta región, generalmente las valoraciones no se realizan en esta zona (por las razones establecidas en el texto). Los cálculos necesarios para los puntos de equivalencia se describen en la Sección 18.5.

to de equivalencia a 30,0 mL, no se aprecia en esta valoración. El pH de la disolución de Na_3PO_4 que se encuentra muy hidrolizada en el tercer punto de equivalencia, es aproximadamente 13, más alto que el que se alcanza añadiendo al agua una disolución de NaOH 0,100 M. La disolución de Na_3PO_4(aq) es casi tan básica como la de NaOH(aq) utilizada en la valoración (*como veremos* en la Sección 18.5).

Vamos a centrar la atención en algunos detalles de la valoración. Para alcanzar el primer punto de equivalencia se necesita 1 mol de NaOH por cada mol de H_3PO_4. En este primer punto de equivalencia, la disolución es fundamentalmente NaH_2PO_4(aq). Esta disolución es *ácida* porque $K_{a_2} > K_b$ para $H_2PO_4^-$; la reacción que produce H_3O^+ predomina sobre la que produce OH^-.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 6{,}3 \times 10^{-8}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^- \qquad K_b = 1{,}4 \times 10^{-12}$$

El pH en el punto de equivalencia se encuentra dentro del intervalo de pH en el que el indicador naranja de metilo cambia color de rojo a naranja.

Se necesita un mol adicional de NaOH para convertir 1 mol de $H_2PO_4^-$ a 1 mol de HPO_4^{2-}. En este segundo punto de equivalencia de la valoración de H_3PO_4, la disolución es *básica* porque para $K_b > K_{a_3}$ para HPO_4^{2-}

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_b = 1{,}6 \times 10^{-7}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a_3} = 4{,}2 \times 10^{-13}$$

La fenolftaleína es un indicador apropiado para este punto de equivalencia; su cambio de color es de incoloro a rosa pálido.

18.5 Disoluciones de sales de ácidos polipróticos

Cuando se trató la neutralización del ácido fosfórico por una base fuerte, encontramos que el primer punto de equivalencia correspondía a una disolución algo ácida y el segundo a una disolución moderadamente básica. Justificamos que el tercer punto de equivalencia sólo podría alcanzarse en una disolución muy básica. El pH en este tercer punto de equi-

valencia no es difícil de calcular, corresponde al de $Na_3PO_4(aq)$ y el PO_4^{3-} se puede ionizar (hidrolizar) sólo como base.

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \qquad K_b = K_w/K_{a_3} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{4{,}2 \times 10^{-13}} = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

▶ El fosfato de sodio a menudo se vende como fosfato trisódico. Deberían utilizarse guantes protectores cuando se trabaja con este producto. Las grasas y aceites, incluyendo las que se encuentran en la piel humana, se solubilizan en disoluciones muy básicas.

▶ La razón $M_b/K_b = 1{,}0/0{,}024 = 42$. Este valor es menor de 100, el valor mínimo que hemos estado utilizando como criterio habitual.

EJEMPLO 18.9

Determinación del pH de una disolución que contiene el anión (A^{n-}) de un ácido poliprótico. El fosfato de sodio, Na_3PO_4, es uno de los componentes de algunas preparaciones que se utilizan para limpiar paredes pintadas antes de volverlas a pintar. ¿Cuál es el pH de una disolución de $Na_3PO_4(aq)$ 1,0 M?

Solución

Podemos escribir, de la manera habitual

$$\mathbf{PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_b = 2{,}4 \times 10^{-2}}$$

	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	OH^-
conc. inicial:	1,0 M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. equil:	$(1{,}0 - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{x \cdot x}{1{,}0 - x} = 2{,}4 \times 10^{-2}$$

Como K_b es bastante grande, no debemos esperar que la simplificación habitual sea adecuada. Es decir, x *no* es mucho más pequeño que 1,0. La solución de la ecuación de segundo grado, $x^2 + 0{,}024x - 0{,}024 = 0$ es $x = [OH^-] = 0{,}14$ M.

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}14 = +0{,}85$$
$$pH = 14{,}00 - 0{,}85 = 13{,}15$$

Ejemplo práctico A: Calcule el pH de una disolución acuosa de Na_2CO_3 1,0 M.

(*Sugerencia*: utilice los datos de la Tabla 17.4 para calcular K_b para el ion CO_3^{2-}.)

Ejemplo práctico B: Calcule el pH de una disolución acuosa de Na_2SO_3 0,500 M.

(*Sugerencia*: utilice los datos de la Tabla 17.4)

Es más difícil calcular los valores del pH del $NaH_2PO_4(aq)$ y $Na_2HPO_4(aq)$ que del $Na_3PO_4(aq)$. Esto se debe a que tanto para el $H_2PO_4^-$ como para el HPO_4^{2-} hay que considerar *simultáneamente* dos equilibrios: la ionización como ácido y la ionización como base (hidrólisis). Para disoluciones suficientemente concentradas (como 0,10 M o mayor), los valores del pH resultan ser *independientes* de la concentración de la disolución. A continuación se muestran expresiones generales, en color azul, (con los valores de pK_a de la Tabla 17.4) y su aplicación a $H_2PO_4^-(aq)$ y $HPO_4^{2-}(aq)$:

$$\textit{para } H_2PO_4^-: \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \frac{1}{2}(2{,}15 + 7{,}20) = 4{,}68 \qquad (18.5)$$

$$\textit{para } HPO_4^{2-}: \quad pH = \frac{1}{2}(pK_{a_2} + pK_{a_3}) = \frac{1}{2}(7{,}20 + 12{,}38) = 9{,}79 \qquad (18.6)$$



¿Está preguntándose...?

¿Cómo obtener las Ecuaciones (18.5) y (18.6)?

Este es un lugar adecuado para utilizar el método general de resolución de problemas que se introdujo en la Sección 17.6. Considere una disolución de NaH_2PO_4 de molaridad M. Las principales concentraciones que debemos considerar son $[Na^+]$, $[H_3O^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, y $[OH^-]$. Dos de estas concentraciones tienen valores muy sencillos: $[Na^+] = M$, y $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$. Además, podemos escribir las siguientes ecuaciones.

(1) *Ionización ácida:* $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

(2) *Hidrólisis:* $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + H^-$

$$K_b = K_w/K_{a_1} = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}$$

(3) *Balance de materia:* la concentración total de las especies que contienen fósforo es la molaridad estequiométrica, M.

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = M$$

(4) *Condición de electroneutralidad:*

$[H_3O^+] + [Na^+] = [H_2PO_4^-] + (2 \times [HPO_4^{2-}])$. Sin embargo, puesto que $[Na^+] = M$, también podemos escribir $[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] + (2 \times [HPO_4^{2-}]) - M$

Resolución del conjunto de ecuaciones: se empieza sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (4).

$$[H_3O^+] = [H_2PO_4^-] + (2 \times [HPO_4^{2-}]) - [H_3PO_4] - [H_2PO_4^-] - [HPO_4^{2-}]$$
$$= [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]$$

A continuación, se reordena la Ecuación (1) para obtener $[HPO_4^{2-}]$ en función de $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$, y K_{a_2}; después se reordena la Ecuación (2) para obtener $[H_3PO_4]$ en función de $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$, y K_{a_1}. A continuación, se sustituyen los resultados en la expresión, $[H_3O^+] = [HPO_4^{2-}] - [H_3PO_4]$. En este momento se dispone de una ecuación en función de $[H_3O^+]$, $[H_2PO_4^-]$, K_{a_1} y K_{a_2}. Suponga que $[H_2PO_4^-] \approx M$, y así se puede obtener una ecuación a partir de la que se puede deducir la Ecuación (18.5). Lo que queda de esta obtención y la deducción de la Ecuación (18.6) se deja para que usted lo haga (*véase* el Ejercicio 89).

18.6 Resumen de los cálculos de equilibrios ácido-base

En este capítulo y en el capítulo anterior se han considerado diferentes cálculos del equilibrio ácido-base. Cuando hay que enfrentarse a la situación de resolver un nuevo problema, sirve de ayuda relacionar este nuevo problema con un tipo que ya se ha tratado con anterioridad. Sin embargo, es mejor no depender exclusivamente de la identificación del tipo de problema. Algunos problemas puede que no se ajusten a un tipo determinado. En su lugar, recuerde algunos principios para aplicar independientemente del problema particular, como se indica en las siguientes cuestiones.

1. ¿Cuáles son las posibles especies presentes en disolución y cuáles son sus concentraciones?

En una disolución que contiene cantidades semejantes de HCl y $HC_2H_3O_2$, las únicas especies *iónicas* importantes son H_3O^+ y Cl^-. El HCl es un ácido fuerte completamente ionizado, y el ácido débil $HC_2H_3O_2$ en presencia de un ácido fuerte sólo está un poco ionizado debido al efecto del ion común. En una mezcla que contiene cantidades semejantes de dos ácidos *débiles* de fuerza semejante, como el $HC_2H_3O_2$ y HNO_2, ambos ácidos se ionizan parcialmente. Todas estas concentraciones serán significativas: $[HC_2H_3O_2]$, $[C_2H_3O_2^-]$, $[HNO_2]$, $[NO_2^-]$, y $[H_3O^+]$. En una disolución que contiene ácido fosfórico o una sal fosfato (o ambas), podrían estar presentes H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OH^-, H_3O^+ y posiblemente otros cationes. Sin embargo, si la disolución es simplemente $H_3PO_4(aq)$, las únicas especies presentes en concentraciones importantes son las asociadas con la primera ionización: H_3PO_4, H_3O^+, y $H_2PO_4^-$. Por otra parte, si la disolución es de $Na_3PO_4(aq)$ las especies importantes son Na^+, PO_4^{3-}, y los iones asociados con la hidrólisis del PO_4^{3-}, es decir, HPO_4^{2-} y OH^-.

2. ¿Es posible que se produzcan reacciones entre los componentes de la disolución? y, si es así, ¿cuál es su estequiometría?

Si se le pide calcular $[OH^-]$ en una disolución de NaOH 0,10 M y NH_4Cl 0,20 M antes de responder que $[OH^-] = 0,10$ M, considere si una disolución puede ser *simultáneamente* 0,10 M en OH^- y 0,20 M en NH_4^+. No puede ser así, cualquier solución que contenga los dos iones NH_4^+ y OH^-, también debe contener NH_3. Los iones OH^- y NH_4^+ reaccionan de acuerdo con una razón molar 1:1 hasta que el OH^- se consume casi totalmente:

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

y ahora lo que se debe considerar es la disolución reguladora NH_3 0,10 M–NH_4^+ 0,10 M.

3. ¿Cuáles son las ecuaciones de equilibrio que se aplican a una situación particular? ¿Cuáles son las más significativas?

Una ecuación que se aplica a todos los ácidos y bases en disolución acuosa es $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$. Sin embargo, en muchos cálculos, esta ecuación no es significativa comparada con otras. Una situación en la que *es* significativa es en el cálculo de $[OH^-]$ en una disolución *ácida* o de $[H_3O^+]$ en una disolución *básica*. Después de todo, un ácido no produce OH^- y una base no produce H_3O^+. Otra situación en la que K_w es probablemente significativa es en una disolución con pH próximo a 7.

Con frecuencia, encontrará que el equilibrio de ionización con el valor mayor de K es el más significativo, pero este no será siempre el caso. Las cantidades de las diferentes especies en disolución también deben ser consideradas. Cuando se añade una gota de H_3PO_4 1,00 M $(K_{a_1} = 7,1 \times 10^{-3})$ a 1,00 L de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M $(K_{a_1} = 1,8 \times 10^{-5})$, la ionización del ácido acético es la más importante al determinar el pH de la disolución. La disolución contiene mucho más ácido acético que ácido fosfórico.

Atención a... Disoluciones reguladoras en la sangre



▲ Se necesita una hiperventilación extrema para compensar las bajas presiones parciales de oxígeno existentes en las cumbres de alta montaña. Esta hiperventilación conduce a una situación denominada alcalosis. El pH de la sangre de los escaladores al alcanzar la cima del monte Everest (8848 m) sin suplemento de oxígeno puede subir a 7,7-7,8.

Una característica de la sangre en la que rara vez pensamos es su pH. Sin embargo, el mantenimiento del pH adecuado en la sangre y en los fluidos intracelulares es crucial no solamente para la salud humana sino para la vida misma. Esto se debe principalmente a que el funcionamiento de las enzimas tiene una gran dependencia del pH. El pH normal de la sangre es 7,4. Las variaciones prolongadas de sólo unas décimas de unidades de pH pueden ocasionar algunas enfermedades e incluso la muerte.

Entre los factores que pueden conducir a la *acidosis*, una situación en la que el pH de la sangre disminuye por debajo de lo normal, están el fallo cardíaco, fallo del riñón, diabetes, diarrea persistente y una dieta prolongada alta en proteínas. El ejercicio físico excesivo y prolongado también produce una situación temporal de acidosis. La *alcalosis* es una situación de aumento del pH de la sangre, que puede producirse como resultado de vómitos intensos, hiperventilación o exposición a grandes altitudes (enfermedad de las alturas).

La sangre como disolución reguladora

La sangre humana tiene una capacidad reguladora alta. La adición de 0,01 mol de HCl a 1 L de sangre hace descender el pH sólo desde 7,4 a 7,2. La misma cantidad de HCl añadida a una disolución

Resumen

La presencia de un ion común en una disolución de un ácido débil, HA, ya sea H_3O^+ (del ácido fuerte) o A^- (de una sal del ácido débil) impide su ionización. La combinación ácido débil-base conjugada es una disolución reguladora, como también lo es la combinación base débil-ácido conjugado. Una disolución reguladora mantiene un pH casi constante con la dilución o en presencia de pequeñas cantidades añadidas de ácidos o bases.

El pH en el que una disolución reguladora funciona está determinado por el valor del pK_a del ácido débil y las molaridades de los dos componentes de la disolución. La disolución reguladora posee su mayor capacidad para neutralizar los ácidos y bases añadidos cuando las concentraciones de sus componentes son iguales. El intervalo eficaz de regulación es aproximadamene 1 unidad de pH por encima y por debajo del valor de pK_a.

Un indicador ácido-base es un ácido débil que tiene un color cuando se encuentra como ácido no ionizado, HIn, y otro color cuando se encuentra como la base conjugada, el anión In^-. El color observado del indicador depende del pH de la disolución.

Una curva de valoración ácido-base es una representación del pH frente al volumen del agente valorante añadido. En el punto de equivalencia de la valoración, la disolución contiene únicamente la sal que se forma en la neutralización. Esta disolución es ácida, básica o neutra dependiendo de si los iones de la sal se pueden ionizar (hidrolizar) como ácidos o bases. Generalmente una curva de valoración presenta un cambio brusco de pH en el punto de equivalencia. En la valoración de un ácido débil (o base débil) con una base fuerte (o ácido fuerte), el pH = pK_a en el punto medio de la neutralización. En la valoración de un ácido poliprótico, generalmente se observa un salto brusco en la curva para cada átomo de H ionizable. Para una valoración, se elige un indicador ácido-base cuyo pK_{In} esté próximo al valor del pH en el punto de equivalencia.

Ejemplo de recapitulación

La fórmula estructural dibujada a continuación, corresponde al ácido *para*-hidroxibenzoico, un ácido diprótico débil utilizado como conservante alimentario. En la valoración de 25,00 mL de una disolución acuosa de este ácido, se necesitan 16,24 mL de NaOH 0,0200 M para alcanzar el primer punto de equivalencia. El pH medido después de la adición de 8,12 mL de la base es 4,57; después de 16,24 mL, el pH es 7,02. **(a)** ¿Cuáles son los valores de pK_{a_1} y pK_{a_2} para el ácido *para*-hidroxibenzoico? **(b)** ¿Cuáles son los valores del pH en los dos puntos de equivalencia de la valoración?

H—O—C_6H_4—C(=O)—O—H

salina (NaCl) isotónica con la sangre, hace descender el pH de 7,0 a 2,0. La disolución salina no tiene capacidad reguladora.

Hay varios factores implicados en el control del pH de la sangre. El factor que es especialmente importante, es la razón de HCO_3^- (ion hidrógeno carbonato) y H_2CO_3 (ácido carbónico) disueltos. Aunque el $CO_2(g)$ sólo se convierte parcialmente en H_2CO_3 cuando se disuelve en agua, generalmente tratamos la disolución como si la transformación fuera completa. Además, aunque el H_2CO_3 es un ácido *dipró*tico débil, en el sistema regulador ácido carbónico-hidrógeno carbonato sólo consideramos la primera etapa de ionización: el H_2CO_3 es el ácido débil y el HCO_3^- es la base conjugada.

$$CO_2(g) + H_2O \longrightarrow H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7}$$

El dióxido de carbono llega al torrente sanguíneo desde los tejidos como subproducto de las reacciones metabólicas. En los pulmones el $CO_2(g)$ se intercambia con el $O_2(g)$, que es transportado por todo el cuerpo a través de la sangre.

Utilizando la Ecuación (18.2), un valor de $pK_a = -\log(4{,}4 \times 10^{-7}) = 6{,}4$, y el pH de 7,4 de la sangre normal, podemos escribir

$$\begin{aligned} pH = 7{,}4 &= 6{,}4 + 1{,}0 \\ &= pK_{a_1} + \log\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \\ &= 6{,}4 + \log\left(\frac{10}{1}\right) \end{aligned}$$

El valor elevado de la razón de $[HCO_3^-]$ a $[H_2CO_3]$, (10:1), parece situar a la disolución reguladora fuera del intervalo de máxima capacidad reguladora. (Recuerde la discusión sobre la capacidad reguladora de la Sección 18.2.) La situación es bastante compleja, pero algunos de los factores implicados son los siguientes.

1. La necesidad de neutralizar el exceso de ácido (ácido láctico producido por el ejercicio) generalmente es mayor que la necesidad de neutralizar el exceso de base. La proporción alta de HCO_3^- ayuda a conseguir este objetivo.
2. Si se necesita más H_2CO_3 para neutralizar el exceso de alcalinidad, el $CO_2(g)$ en los pulmones puede ser reabsorbido para reponer el contenido de H_2CO_3 de la sangre.
3. Otros componentes como algunas proteínas del plasma y el sistema regulador fosfato, $H_2PO_4^-$–HPO_4^{2-}, contribuyen al mantenimiento del pH de la sangre en 7,4.

(a) *Determinación de* pK_{a_1} y pK_{a_2}. Los únicos datos necesarios para esta determinación son los valores de pH dados. Para dibujar una curva de valoración para este ácido débil recuerde la curva mostrada para la valoración del H_3PO_4 en la Figura 18.13. Si se necesita un volumen de 16,24 mL para alcanzar el primer punto de equivalencia, cuando se han añadido 8,12 mL de la base, el ácido se encuentra en la mitad de la neutralización de su primera etapa de ionización. En este punto, $pH = pK_{a_1}$. Así, $pK_{a_1} = 4{,}57$.

En el primer punto de equivalencia, el pH es el de una disolución acuosa de HOC_6H_4COONa: 7,02. Ahora podemos utilizar la Ecuación (18.5), es decir, el pH de una disolución acuosa de ion $HOC_6H_4COO^-$ viene dado por la expresión

$$pH = \tfrac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) = \tfrac{1}{2}(4{,}57 + pK_{a_2}) = 7{,}02$$

$$pK_{a_2} = (2 \times 7{,}02) - 4{,}57 = 9{,}47$$

Así, $pK_{a_1} = 4{,}57$ y $pK_{a_2} = 9{,}47$

(b) *Determinación del valor del pH en los puntos de equivalencia.* El pH en el primer punto de equivalencia ya se conoce: 7,02.

La determinación del pH en el segundo punto de equivalencia implica cálculos adicionales. Empezamos observando que, en el segundo punto de equivalencia, la disolución es de $NaOC_6H_4COONa$ y el pH de esta disolución queda establecido por la hidrólisis del ion $^-OC_6H_4COO^-$.

$$^-OC_6H_4COO^- + H_2O \rightleftharpoons HOC_6H_4COO^- + OH^-$$

$$K_b = K_w/K_{a_2}$$

Para evaluar K_b, vamos a obtener primero K_{a_2} a partir de pK_{a_2}

$$pK_{a_2} = -\log K_{a_2} = 9{,}47 \text{ y } K_{a_2} = 10^{-9{,}47} = 3{,}4 \times 10^{-10}$$

$$K_b = K_w/K_{a_2} = 1{,}0 \times 10^{-14}/3{,}4 \times 10^{-10} = 2{,}9 \times 10^{-5}$$

Podemos obtener el pH de esta disolución, calculando primero $[OH^-]$ y el pOH. Sin embargo, para hacer esto, necesitaremos más datos, la molaridad del $NaOC_6H_4COONa(aq)$. Podemos obtener esta molaridad a partir de los datos de la valoración en el primer punto de equivalencia.

$$? \text{ mmol } OH^- = 16{,}24 \text{ mL} \times 0{,}0200 \text{ mmol } OH^-/\text{mL} = 0{,}325 \text{ mmol } OH^-$$

$$? \text{ mmol } HOC_6H_4COOH = 0{,}325 \text{ mmol } OH^- \times 1 \text{ mmol } HOC_6H_4COOH/\text{mmol } OH^- = 0{,}325 \text{ mmol } HOC_6H_4COOH$$

La cantidad de $^-OC_6H_4COO^-$ en el segundo punto de equivalencia es la misma que la cantidad de ácido al comienzo de la valoración.

$$0{,}325 \text{ mmol } ^-OC_6H_4COO^-$$

El volumen de disolución en el segundo punto de equivalencia es 25,00 mL + 16,24 mL + 16,24 mL = 57,48 mL. Así, $[^-OC_6H_4COO^-] = 0{,}325 \text{ mmol } ^-OC_6H_4COO^-/57{,}48 \text{ mL} = 5{,}65 \times 10^{-3}$ M.

Ahora podemos volver a la ecuación de hidrólisis y a la expresión para K_b, utilizando el método del Ejemplo 17.13.

	$^-OC_6H_4COO^-$ + H_2O $\rightleftharpoons$	$HOC_6H_4COO^-$ +	OH^-
conc. inicial:	$5{,}65 \times 10^{-3}$ M	—	—
cambios:	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
conc. equil:	$(5{,}65 \times 10^{-3} - x)$ M	x M	x M

$$K_b = \frac{x \cdot x}{(5{,}65 \times 10^{-3} - x)} = 2{,}9 \times 10^{-5}$$

La solución de esta ecuación de segundo grado es $x = [OH^-] = 3{,}9 \times 10^{-4}$, que corresponde a pOH = 3,41 and pH = 10,59.

Términos clave

capacidad reguladora (18.2)
curva de valoración (18.4)
disolución reguladora (18.2)
ecuación de Henderson-Hasselbalch (18.2)
efecto del ion común (18.1)
indicador ácido-base (18.3)
intervalo de regulación (18.2)
milimol (mmol) (18.4)
punto de equivalencia (18.4)
punto final (18.4)
valorante (18.4)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** mmol; **(b)** HIn; **(c)** punto de equivalencia de una valoración; **(d)** curva de valoración.
2. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, fenómenos o métodos: **(a)** el efecto del ion común; **(b)** utilización de una disolución reguladora para mantener un pH constante; **(c)** determinación del pK_a de un ácido débil mediante una curva de valoración; **(d)** medida de un pH con un indicador ácido-base.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** capacidad reguladora e intervalo de regulación; **(b)** hidrólisis y neutralización; **(c)** primer y segundo punto de equivalencia en la valoración de un ácido débil diprótico; **(d)** punto de equivalencia de una valoración y punto final de un indicador.
4. Para una disolución que es 0,275 M en $HC_3H_5O_2$ (ácido propiónico, $K_a = 1,3 \times 10^{-5}$) y 0,0892 M en HI, calcule **(a)** $[H_3O^+]$; **(b)** $[OH^-]$; **(c)** $[C_3H_5O_2^-]$; **(d)** $[I^-]$.
5. Para una disolución que es 0,164 M en NH_3 y 0,102 M en NH_4Cl, calcule **(a)** $[OH^-]$; **(b)** $[NH_4^+]$; **(c)** $[Cl^-]$; **(d)** $[H_3O^+]$.
6. Escriba ecuaciones que muestren cómo reacciona cada una de las siguientes disoluciones reguladoras con una pequeña cantidad añadida de ácido fuerte o base fuerte: **(a)** $HCHO_2$–$KCHO_2$; **(b)** $C_6H_5NH_2$–$C_6H_5NH_3^+Cl^-$; **(c)** KH_2PO_4–Na_2HPO_4.
7. Calcule el pH de una disolución reguladora que es **(a)** 0,012 M en $HC_7H_5O_2$ ($K_a = 6,3 \times 10^{-5}$) y 0,033 M en $NaC_7H_5O_2$; **(b)** 0,408 M en NH_3 y 0,153 M en NH_4Cl.
8. ¿Cuál es la concentración de ion formiato, $[CHO_2^-]$ que debe estar presente en una disolución de $HCHO_2$ 0,366 M para obtener una disolución reguladora con pH = 4,06?
$$HCHO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CHO_2^- \quad K_a = 1,8 \times 10^{-4}$$
9. ¿Cuál es la concentración de amoníaco, $[NH_3]$, que debe estar presente en una disolución con $[NH_4^+] = 0,732$ M para obtener una disolución reguladora con pH = 9,12? Para NH_3, $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.
10. *Sin realizar cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes adiciones *elevará* más el pH de 1,00 L de HCl 0,50 M: 0,40 mol de NaOH; 0,50 mol de $HC_2H_3O_2$; 0,60 mol de $NaC_2H_3O_2$; 0,70 mol de NaCl. Justifique su respuesta.
11. El ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, se encuentra en la leche agria. Una disolución que contiene 1,00 g de $NaC_3H_5O_3$ en 100,00 mL de $HC_3H_5O_3$ 0,0500 M tiene pH = 4,11. ¿Cuál es el valor de K_a del ácido láctico?
12. Se desea preparar una disolución reguladora de $HCHO_2$–$NaCHO_2$. Para $HCHO_2$, $K_a = 1,8 \times 10^{-4}$.
(a) ¿Cuántos gramos de $NaCHO_2$ deben disolverse en 0,250 L de $HCHO_2$ 0,465 M para conseguir un pH de 3,82?
(b) Si se añade una lenteja de NaOH (0,20 g) a 0,250 de la disolución reguladora del apartado (a), ¿cuál será el nuevo pH?
13. Un manual de datos incluye los siguientes datos:

Indicador	K_{HIn}	Cambio de color Ácido ⟶ Anión
Azul de bromofenol	$1,4 \times 10^{-4}$	amarillo ⟶ azul
Verde de bromocresol	$2,1 \times 10^{-5}$	amarillo ⟶ azul
Azul de bromotimol	$7,9 \times 10^{-8}$	amarillo ⟶ azul
2,4-Dinitrofenol	$1,3 \times 10^{-4}$	incoloro ⟶ amarillo
Rojo de clorofenol	$1,0 \times 10^{-6}$	amarillo ⟶ rojo
Timolftaleína	$1,0 \times 10^{-10}$	incoloro ⟶ azul

(a) ¿Cuál de estos indicadores cambia de color en disolución ácida, cuál en disolución básica y cuál cerca del punto neutro?
(b) ¿Cuál es el pH aproximado de una disolución si el indicador verde de bromocresol adquiere un color verde?, ¿si el rojo de clorofenol adquiere un color naranja?
14. En relación a los indicadores que se incluyen en el Ejercicio 13, ¿cuál sería el color de cada combinación?
(a) 2,4-dinitrofenol en HCl(aq) 0,100 M
(b) rojo de clorofenol en NaCl(aq) 1,00 M
(c) timolftaleína en NH_3(aq) 1,00 M
(d) verde de bromocresol en agua de mar (*recuerde* la Figura 17.6)
15. ¿Qué volumen de KOH 0,146 M se necesita para neutralizar de forma completa **(a)** 25,00 mL de HI 0,212 M; **(b)** 20,00 mL de H_2SO_4 0,0942 M.
16. Dibuje de forma esquemática las curvas de valoración (pH frente a volumen de agente valorante) que espera obtener en las siguientes valoraciones. Seleccione en la Figura 18.8 un indicador adecuado para cada valoración.
(a) Se valora NaOH(aq) con HNO_3(aq);
(b) Se valora NH_3(aq) con HCl (aq);
(c) Se valora $HC_2H_3O_2$(aq) con KOH(aq);
(d) Se valora NaH_2PO_4 con KOH(aq).
17. En la valoración de 25,00 mL de HCl 0,160 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 10,00 mL y **(b)** 15,00 mL de KOH 0,242 M.
18. En la valoración de 20,00 mL de KOH 0,275 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 15,00 mL y **(b)** 20,00 mL de HCl 0,350 M.
19. En la valoración de 25,00 mL de HNO_2 0,132 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 10,00 mL y **(b)** 20,00 mL de NaOH 0,116 M. Para el HNO_2: $K_a = 7,2 \times 10^{-4}$.
$$HNO_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + NO_2^-$$

20. En la valoración de 20,00 mL de NH_3 0,318 M, calcule el pH en los puntos correspondientes a la adición de **(a)** 10,00 mL y **(b)** 15,00 mL de HCl 0,475 M. Para el NH_3: $K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$.
$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$
21. Una muestra de 25,00 mL de $HC_7H_5O_2$ 0,0100 M ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$) se valora con $Ba(OH)_2$ 0,0100 M. Calcule el pH **(a)** de la disolución ácida inicial; **(b)** después de la adición de 6,25 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0100 M; **(c)** en el punto de equivalencia; **(d)** después de la adición de un total de 15,00 mL de $Ba(OH)_2$ 0,0100 M.
22. *Sin hacer cálculos detallados*, determine cuál de las siguientes disoluciones acuosas 0,10 M es la más ácida: Na_2S; $NaHSO_4$; $NaHCO_3$; Na_2HPO_4. Justifique su respuesta.

Ejercicios

El efecto del ion común

(Utilice los datos de la Tabla 17.3 cuando sea necesario.)

23. Calcule el *cambio* en el pH que resulta de la adición de **(a)** 0,100 mol de $NaNO_2$ a 1,00 L de HNO_2(aq) 0,100 M; **(b)** 0,100 mol de $NaNO_3$ a 1,00 L de HNO_3(aq) 0,100 M. ¿Por qué los cambios no son iguales? Justifique su respuesta.
24. En el Ejemplo 17.8 calculamos el porcentaje de ionización del $HC_2H_3O_2$ en las disoluciones **(a)** 1,0 M; **(b)** 0,10 M; y **(c)** 0,010 M. Calcule de nuevo estos porcentajes de ionización si cada disolución también es 0,10 M en $NaC_2H_3O_2$. Justifique por qué los resultados son diferentes a los del Ejemplo 17.8.
25. Calcule $[H_3O^+]$ en una disolución que es **(a)** 0,035 M en HCl y 0,075 M en HOCl; **(b)** 0,100 M en $NaNO_2$ y 0,0550 M en HNO_2; **(c)** 0,0525 M en HCl y 0,0768 M en $NaC_2H_3O_2$.
26. Calcule $[OH^-]$ en una disolución que es **(a)** 0,0062 M en $Ba(OH)_2$ y 0,0105 M en $BaCl_2$; **(b)** 0,315 M en $(NH_4)_2SO_4$ y 0,486 M en NH_3; **(c)** 0,196 M en NaOH y 0,264 M en NH_4Cl.

Disoluciones reguladoras

(Utilice los datos de las Tablas 17.3 y 17.4 cuando sea necesario.)

27. Indique cuáles de las siguientes disoluciones acuosas son disoluciones reguladoras y justifique su razonamiento. (*Sugerencia*: considere todas las reacciones que se pueden producir entre los componentes de la disolución.)
    (a) NaCl 0,100 M
    (b) NaCl 0,100 M–NH_4Cl 0,100 M
    (c) CH_3NH_2 0,100 M–$CH_3NH_3^+Cl^-$ 0,150 M
    (d) HCl 0,100 M–$NaNO_2$ 0,050 M
    (e) HCl 0,100 M–$NaC_2H_3O_2$ 0,200 M
    (f) $HC_2H_3O_2$ 0,100 M–$NaC_2H_3O_2$ 0,125 M
28. La combinación $H_2PO_4^-$–HPO_4^{2-} influye en el mantenimiento del pH de la sangre.
    (a) Escriba las ecuaciones que muestran la capacidad reguladora de una disolución que contiene estos iones.
    (b) Compruebe que la mayor capacidad reguladora de esta disolución es a pH = 7,2.
    (c) Calcule el pH de una disolución reguladora en la que $[H_2PO_4^-]$ = 0,050 M y $[HPO_4^{2-}]$ = 0,150 M.
    (*Sugerencia:* preste atención a la segunda etapa de la ionización del ácido fosfórico.)
29. ¿Cuál es el pH de la disolución que se obtiene al añadir 1,15 mg de clorhidrato de anilina ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$) a 3,18 L de anilina, ($C_6H_5NH_2$) 0,105 M?
    (*Sugerencia:* compruebe cualquier simplificación introducida.)
30. ¿Cuál es el pH de una disolución que se prepara disolviendo 8,50 g de clorhidrato de anilina ($C_6H_5NH_3^+Cl^-$) en 750 mL de anilina ($C_6H_5NH_2$) 0,215 M? ¿Sería ésta una disolución reguladora eficaz? Justifique la respuesta.
31. Se desea preparar una disolución reguladora con pH = 9,45.
    (a) ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ se deben añadir a 425 mL de NH_3 0,258 M para conseguirlo? Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.
    (b) ¿Qué componente de la disolución reguladora y en qué masa, expresada en gramos, debe añadirse a 0,100 L de la disolución del apartado (a) para que su pH cambie a 9,30? Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.
32. Se prepara una disolución reguladora disolviendo 2,00 g de ácido benzoico, $HC_7H_5O_2$, y 2,00 g de benzoato de sodio, $NaC_7H_5O_2$, en 750,0 mL de agua.
    (a) ¿Cuál es el pH de esta disolución? Suponga que el volumen de la disolución es 750,0 mL.
    (b) ¿Qué componente de la disolución y en qué cantidad, expresada en gramos, se debe añadir a 750,0 mL de la disolución reguladora para que cambie su pH a 4,00?
33. Si se añaden 0,55 mL de HCl 12 M a 0,100 L de la disolución del Ejercicio 31a, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?
34. Si se añaden 0,35 mL de NH_3 0,15 M a 0,750 L de la disolución reguladora de Ejercicio 32a, ¿cuál será el pH de la disolución resultante?
35. Se le pide que prepare una disolución reguladora con pH = 3,50 y dispone de las siguientes disoluciones, todas de concentración 0,100 M: $HCHO_2$, $HC_2H_3O_2$, H_3PO_4, $NaCHO_2$, $NaC_2H_3O_2$, y NaH_2PO_4. Indique cómo prepararía esta disolución reguladora.
    (*Sugerencia:* ¿qué volúmenes y disoluciones debería utilizar?)

36. Se le pide que disminuya el pH de 0,300 L de la disolución reguladora del Ejemplo 18.5 desde 5,09 a 5,00. ¿Cuántos mililitros y cuál de estas disoluciones debería utilizar: NaCl 0,100 M, HCl 0,150 M, $NaC_2H_3O_2$ 0,100 M, NaOH 0,125 M? Justifique su respuesta.

37. Para 1,00 L de una disolución que es 0,100 M en $HC_3H_5O_2$ y 0,100 M en $KC_3H_5O_2$
(a) ¿En qué intervalo de pH será ésta disolución una disolución reguladora eficaz?
(b) ¿Cuál es la capacidad reguladora de esta disolución? Es decir, ¿cuántos milimoles de ácido fuerte o base fuerte pueden añadirse a la disolución antes de que se produzca un cambio significativo en el pH?

38. Se dispone de 125 mL de una disolución que es 0,0500 M en CH_3NH_2 y 0,0500 M en $CH_3NH_3^+Cl^-$.
(a) ¿En qué intervalo de pH será efectiva esta disolución reguladora?
(b) ¿Cuál es la capacidad reguladora de esta disolución? Es decir, ¿cuántos milimoles de ácido fuerte o base fuerte pueden añadirse a la disolución antes de producir un cambio significativo en el pH?

39. Se prepara un volumen de 75,0 mL de una disolución que contiene 15,5 mmol de $HCHO_2$ y 8,50 mmol de $NaCHO_2$.
(a) ¿Cuál es el pH de esta disolución?
(b) Si se añade a la disolución 0,25 mmol de $Ba(OH)_2$, ¿cuál será el pH?
(c) Si se añade a la disolución original 1,05 mL de HCl 12 M, ¿cuál será el pH?

40. Se prepara un volumen de 0,500 L de una disolución que contiene 1,68 g de NH_3 y 4,05 g de $(NH_4)_2SO_4$.
(a) ¿Cuál es el pH de esta disolución?
(b) Si se añade 0,88 g de NaOH a la disolución, ¿cuál será el pH?
(c) ¿Cuántos mililitros de HCl 12 M se deben añadir a 0,500 L de la disolución original para cambiar su pH a 9,00?

41. Un manual de datos incluye varios procedimientos para preparar disoluciones reguladoras. Para obtener un pH = 9,00, el manual indica que se mezclen 36,00 mL de NH_3 0,200 M con 64,00 mL de NH_4Cl 0,200 M.
(a) Demuestre, mediante cálculo, que el pH de esta disolución es 9,00.
(b) ¿Es de esperar que el pH de esta disolución permanezca en pH= 9,00 si los 100,00 mL de disolución reguladora se diluyen hasta 1,00 L? ¿y hasta 1000 L? Justifíquelo.
(c) ¿Cuál será el pH de los 100,00 mL de la disolución reguladora original si se añaden 0,20 mL de HCl 1,00 M?
(d) ¿Cuál es el volumen máximo de HCl 1,00 M que puede añadirse a 100,00 mL de la disolución reguladora original sin que el pH disminuya por debajo de 8,90?

42. Una disolución reguladora ácido acético–acetato de sodio puede prepararse mediante la reacción

$$\underset{\text{(a partir de } NaC_2H_3O_2)}{C_2H_3O_2^-} + \underset{\text{(a partir de HCl)}}{H_3O^+} \longrightarrow HC_2H_3O_2 + H_2O$$

(a) Si se añaden 12,0 g de $NaC_2H_3O_2$ a 0,300 L de HCl 0.200 M, ¿cuál es el pH de la disolución resultante?
(b) Si se añade 1,00 g de $Ba(OH)_2$ a la disolución del apartado **(a)**, ¿cuál es el nuevo pH?
(c) ¿Cuál es la masa máxima de $Ba(OH)_2$ que puede neutralizar la disolución reguladora del apartado **(a)**?
(d) ¿Cuál es el pH de la disolución del apartado **(a)** después de la adición de 5,50 g de $Ba(OH)_2$?

Indicadores ácido-base

(Utilice los datos de las tablas 17.3 y 17.4 cuando sea necesario.)

43. En la utilización de los indicadores ácido-base
(a) ¿Por qué en una valoración ácido-base, suele ser suficiente utilizar un *único* indicador, pero se suelen utilizar *varios* indicadores para establecer el pH aproximado de una disolución?
(b) ¿Por qué la cantidad de indicador utilizado debe ser lo más pequeña posible?

44. El indicador rojo de metilo tiene un $pK_{HIn} = 4,95$. El cambio de rojo a amarillo tiene lugar en el intervalo de 4,4 a 6,2.
(a) Si se introduce el indicador en una disolución reguladora de pH = 4,55, ¿cuál será el porcentaje de indicador en la forma ácida, HIn y cuál en la forma básica o aniónica, In^-?
(b) ¿Cuál de las dos formas del indicador tiene el color más "intenso" (es decir, más visible), la ácida (roja) o la básica (amarilla)? Justifíquelo.

45. El indicador rojo de fenol cambia de amarillo a rojo en el intervalo de pH de 6,6 a 8,0. *Sin hacer cálculos detallados*, indique el color que supone debe tener cada una de las siguientes disoluciones. **(a)** KOH 0,10 M; **(b)** $HC_2H_3O_2$ 0,10 M; **(c)** NH_4NO_3 0,10 M; **(d)** HBr 0,10 M; **(e)** NaCN 0,10 M; **(f)** $HC_2H_3O_2$ 0,10 M–$NaC_2H_3O_2$ 0,10 M

46. El indicador azul de timol tiene *dos* intervalos de pH. Cambia el color de rojo a amarillo en el intervalo de pH de 1,2 a 2,8, y de amarillo a azul en el intervalo de pH de 8,0 a 9,6. ¿Cuál es el color del indicador en las siguientes situaciones?
(a) Se introduce el indicador en 350,0 mL de HCl 0,205 M.
(b) Se añaden 250,0 mL de $NaNO_2$ 0,500 M a la disolución del apartado **(a)**.
(c) Se añaden 150,0 mL de NaOH 0,100 M a la disolución del apartado **(b)**.
(d) Se añaden 5 g de $Ba(OH)_2$ a la disolución del apartado **(c)**.

47. En la valoración de 10,00 mL de HCl 0,04050 M con $Ba(OH)_2$ 0,01120 M en presencia del indicador 2,4-dinitrofenol, la disolución cambia de incolora a amarilla cuando se añaden 17,90 mL de la base. ¿Cuál es el valor aproximado de pK_{HIn} para el 2,4-dinitrofenol? ¿Es éste un buen indicador para la valoración?

48. La disolución **(a)** es 100,00 mL de HCl 0,100 M y la disolución **(b)** es 150,0 mL de $NaC_2H_3O_2$ 0,100 M. Se añaden unas gotas del indicador azul de timol a cada disolución. ¿Cuál es el color de cada una de las disoluciones?, ¿cuál es el color de la disolución obtenida cuando se mezclan estas dos disoluciones?

Reacciones de neutralización

49. Una muestra de 25,00 mL de H_3PO_4(aq) necesita 31,15 mL de KOH 0,2420 M para su valoración hasta el segundo punto de equivalencia. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de H_3PO_4(aq)?

50. Una muestra de 20,00 mL de H_3PO_4(aq) necesita 18,67 mL de NaOH 0,1885 M para la valoración desde el primero al segundo punto de equivalencia. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de H_3PO_4(aq)?

51. Se mezclan dos disoluciones acuosas: 50,0 mL de H_2SO_4 0,0150 M y 50,0 mL de NaOH 0,0385 M. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?

52. Se mezclan dos disoluciones: 100,0 mL de HCl(aq) con pH 2,50 y 100,0 mL de NaOH con pH 11,00. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante?

Curvas de valoración

53. Explique por qué en la valoración de 25,00 mL de HA 0,100 M, el volumen de NaOH 0,100 M necesario para alcanzar el punto de equivalencia es el mismo independientemente de que el ácido HA sea débil o fuerte, aunque el pH en el punto de equivalencia no sea el mismo.

54. Explique si para cada una de las siguientes valoraciones espera un pH en el punto de equivalencia inferior, superior o igual al 7. **(a)** Valoración de $NaHCO_3$(aq) con NaOH(aq); **(b)** valoración de HCl(aq) con NH_3(aq); **(c)** valoración de KOH(aq) con HI(aq).

55. Dibuje, de forma esquemática, las siguientes curvas de valoración. Indique el pH inicial y el pH en el punto de equivalencia. Indique el volumen de agente valorante necesario para alcanzar el punto de equivalencia y seleccione en la Figura 18.8, el indicador adecuado.
(a) 25,0 mL de KOH 0,100 M con HI 0,200 M
(b) 10,0 mL de NH_3 1,00 M con HCl 0,250 M

56. Para la curva de valoración de 20,0 mL de NH_3(aq) 0,275 M con HI(aq) 0,325 M, determine las siguientes características.
(a) El pH inicial.
(b) El volumen de HI(aq) 0,325 M que se ha utilizado en el punto de equivalencia.
(c) El pH en el punto medio de la neutralización.
(d) El pH en el punto de equivalencia.

57. En la valoración de 20,00 mL de NaOH 0,175 M, calcule cuantos mililitros de HCl 0,200 M se deben añadir para obtener un pH de **(a)** 12,55, **(b)** 10,80, **(c)** 4,25.
(*Sugerencia*: resuelva una ecuación algebraica en la que *x* es el número de mililitros. ¿Qué reactivo está en exceso a cada pH?)

58. En la valoración de 25,00 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M, calcule cuantos mililitros de NaOH 0,200 M deben añadirse para obtener un pH de **(a)** 3,85, **(b)** 5,25, **(c)** 11,10.
(*Sugerencia*: resuelva una ecuación algebraica en la que *x* es el número de mililitros. ¿Qué reactivo está en exceso en cada pH?)

59. Dibuje, de forma esquemática, la curva de valoración (pH frente a mL de disolución valorante) para cada uno de los tres ácidos débiles hipotéticos siguientes, cuando se valoran con NaOH 0,100 M. Seleccione en la Figura 18.8 los indicadores adecuados para las valoraciones.
(*Sugerencia*: seleccione algunos puntos clave para estimar el pH de la disolución.)
(a) 10,00 mL de HX 0,100 M; $K_a = 7,0 \times 10^{-3}$
(b) 10,00 mL de HY 0,100 M; $K_a = 3,0 \times 10^{-4}$
(c) 10,00 mL de HZ 0,100 M; $K_a = 2,0 \times 10^{-8}$

60. Dibuje, de forma esquemática, la curva de valoración (pH frente a mililitros de disolución valorante) para cada una de las bases débiles hipotéticas siguientes, cuando se valoran con HCl 0,100 M. Considere que en estas bases se ha sustituido uno de los átomos H del NH_3 por grupos orgánicos, R. Seleccione en la Figura 18.8 los indicadores adecuados para las valoraciones.
(*Sugerencia*: seleccione algunos puntos clave para estimar el pH de la disolución.)
(a) 10,00 mL de RNH_2 0,100 M; $K_b = 1 \times 10^{-3}$
(b) 10,00 mL de $R'NH_2$ 0,100 M; $K_b = 3 \times 10^{-6}$
(c) 10,00 mL de $R''NH_2$ 0,100 M; $K_b = 7 \times 10^{-8}$

61. Calcule el pOH para algunos puntos representativos de la valoración de 25,00 mL de NaOH 0,100 M con HCl 0,100 M. Dibuje un esquema de la curva de valoración del pOH frente al volumen de agente valorante y demuestre que tiene exactamente la misma forma que en la Figura 18.9. Después, utilizando esta curva y con el método más sencillo posible, haga un esquema de la curva de valoración del pH frente al volumen de agente valorante.

62. Calcule el pOH para algunos puntos representativos de la valoración de 25,00 mL de NH_3 0,100 M con HCl 0,100 M. Dibuje un esquema de la curva de valoración del pOH frente al volumen de agente valorante y demuestre que tiene exactamente la misma forma que en la Figura 18.11. Después, utilizando esta curva y con el método más sencillo posible, haga un esquema de la curva de valoración del pH frente al volumen de agente valorante.

Sales de ácidos polipróticos

(Utilice los datos de la Tabla 17.4 cuando sea necesario.)

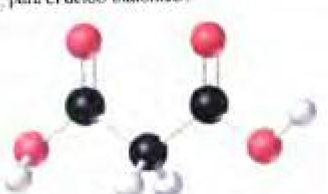
63. Una disolución de Na_2S(aq) 0,10 M, ¿será ácida, básica o neutra? Justifíquelo.

64. Una disolución de dihidrógeno citrato de sodio, NaH_2Cit, ¿será ácida, básica o neutra? Explíquelo. El ácido cítrico, H_3Cit, es $H_3C_6H_5O_7$.

65. El fosfato de sodio comercial, Na_3PO_4 se obtiene neutralizando ácido fosfórico con carbonato de sodio para obtener Na_2HPO_4, que a su vez se neutraliza con NaOH para dar Na_3PO_4.
(a) Escriba las ecuaciones iónicas netas para estas reacciones.
(b) El Na_2CO_3 es una base mucho más barata que el NaOH. ¿Por qué supone que debe utilizarse tanto NaOH como Na_2CO_3 para obtener Na_3PO_4?

66. Tanto el hidrógeno carbonato de sodio (bicarbonato de sodio) como el hidróxido de sodio se pueden utilizar para neutralizar los vertidos ácidos. ¿Cuál es el pH de $NaHCO_3$(aq) 1,00 M y de NaOH(aq) 1,00 M? ¿Tienen estas dos disoluciones la misma capacidad, por litro de disolución, de neutralizar a los ácidos? Explíquelo. ¿Tienen los dos sólidos, $NaHCO_3$(s) y NaOH(s), la misma capacidad, por gramo, para neutralizar a los ácidos? Explíquelo. ¿por qué supone que se elige con frecuencia el $NaHCO_3$ en vez del NaOH para neutralizar los vertidos ácidos?

67. El pH de una disolución formada por 19,5 g de ácido malónico en 0,250 L es 1,47. El pH de una disolución de hidrógeno malonato de sodio 0,300 M es 4,26. ¿Cuáles son los valores de K_{a_1} y K_{a_2} para el ácido malónico?



Ácido malónico

68. Las constantes de ionización del ácido *orto*-ftálico son $K_{a_1} = 1,1 \times 10^{-3}$ y $K_{a_2} = 3,9 \times 10^{-6}$.

(1) $H_2C_8H_4O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_8H_4O_4^-$

(2) $HC_8H_4O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_8H_4O_4^{2-}$

¿Cuáles son los valores de pH de las siguientes disoluciones acuosas? **(a)** hidrógeno *orto*-ftalato de potasio 0,350 M; **(b)** una disolución que contiene 36,35 g de *orto*-ftalato de potasio



Ácido *orto*-ftálico

Equilibrios generales ácido-base

69. ¿Cuál es la concentración estequiométrica, de cada una de las siguientes sustancias, que se necesita para obtener una disolución acuosa con el valor del pH indicado? **(a)** $Ba(OH)_2$ con pH = 11,88; **(b)** $HC_2H_3O_2$ en $NaC_2H_3O_2$ 0,294 M con pH = 4,52.

70. ¿Cuál es la concentración estequiométrica, de cada una de las siguientes sustancias, que se necesita para obtener una disolución acuosa con el valor del pH indicado? **(a)** anilina, $C_6H_5NH_2$, con pH = 8,95; **(b)** NH_4Cl con pH = 5,12.

71. Utilizando las constantes de equilibrio apropiadas, pero *sin hacer cálculos detallados*, determine si una disolución puede ser simultáneamente

(a) NH_3 0,10 M y NH_4Cl 0,10 M, con pH = 6,07

(b) $NaC_2H_3O_2$ 0,10 M y HI 0,058 M

(c) KNO_2 0,10 M y KNO_3 0,25 M

(d) $Ba(OH)_2$ 0,050 M y NH_4Cl 0,65 M

(e) $HC_7H_5O_2$ 0,018 M y $NaC_7H_5O_2$ 0,018 M, con pH = 4,20

(f) KCl 0,68 M, KNO_3 0,42 M, NaCl 1,2 M, y $NaC_2H_3O_2$ 0,55 M, con pH = 6,4

72. Esta ecuación de equilibrio se emplea para diferentes fenómenos descritos en este capítulo o en el capítulo anterior.

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$

Indique cuál de los siguientes cuatro fenómenos, ionización de un ácido puro, efecto del ion común, disolución reguladora o hidrólisis, indica lo que ocurre si

(a) $[H_3O^+]$ y $[HC_2H_3O_2]$ son altos, pero $[C_2H_3O_2^-]$ es muy bajo.

(b) $[C_2H_3O_2^-]$ es alto, pero y $[HC_2H_3O_2]$ y $[H_3O^+]$ son muy bajos.

(c) $[HC_2H_3O_2]$ es alto, pero $[H_3O^+]$ y $[C_2H_3O_2^-]$ son bajos.

(d) $[HC_2H_3O_2]$ y $[C_2H_3O_2^-]$ son altos, pero $[H_3O^+]$ es bajo.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

73. El hidrógeno sulfato de sodio, $NaHSO_4$, es una sal ácida con un gran número de aplicaciones, como la limpieza de metales eliminando depósitos de la superficie. Se obtiene mediante la reacción de H_2SO_4 con NaCl. Para determinar el porcentaje de impurezas de NaCl en el $NaHSO_4$, se valora una muestra de 1,016 g con NaOH(aq); se necesitan 36,56 mL de NaOH 0,225 M.

(a) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de neutralización.

(b) ¿Cuál es el porcentaje de NaCl en la muestra valorada?

(c) Seleccione un indicador, o indicadores, de la Figura 18.8.

74. Se dispone de 250,0 mL de $HC_3H_5O_2$ 0,100 M (ácido propiónico, $K_a = 1,35 \times 10^{-5}$) y se desea ajustar su pH añadiendo una disolución adecuada. ¿Qué volumen debería añadir de **(a)** HCl 1,00 M para disminuir el pH hasta 1,00; **(b)** $NaC_3H_5O_2$ 1,00 M para aumentar el pH hasta 4,00; **(c)** agua para aumentar el pH en 0,15 unidades?

75. Aunque el sistema regulador ácido carbónico–hidrógeno carbonato es fundamental para mantener el pH de la sangre, no tiene aplicación práctica como disolución reguladora en el laboratorio. ¿Puede decir la razón o razones de este hecho? (*Sugerencia*: utilice los datos del Ejercicio 94 del Capítulo 17.)

76. El azul de timol en su intervalo ácido, no es un indicador adecuado para la valoración de HCl con NaOH. Suponga que un estudiante utiliza, por error, azul de timol en la valoración de la Figura 18.9, y suponga que toma el pH = 2,0 como punto final del indicador.

(a) ¿Se produciría un cambio brusco de color con la adición de una gota de NaOH(aq)?

(b) ¿Qué porcentaje aproximado de HCl permanece sin neutralizar a pH = 2,0?

77. En lugar de calcular el pH para diferentes volúmenes de agente valorante, se puede establecer la curva de valoración calculando el volumen de valorante necesario para alcanzar determinados valores de pH. Determine los volúmenes de NaOH 0,100 M necesarios para obtener los siguientes valores de pH en la valoración de 20,00 mL de HCl 0,150 M: pH = **(a)** 2,00; **(b)** 3,50; **(c)** 5,00; **(d)** 10,50; **(e)** 12,00. Después, represente la curva de valoración.

78. Utilice el método del Ejercicio 77 para determinar el volumen de agente valorante necesario para alcanzar los valores de pH en las siguientes valoraciones.

(a) 25,00 mL de NaOH 0,250 M valorados con HCl 0,300 M; pH = 13,00; 12,00; 10,00; 4,00; 3,00

(b) 50,00 mL de ácido benzoico ($HC_7H_5O_2$) 0,0100 M valorado con KOH 0,0500 M: pH = 4,50; 5,50; 11,50 ($K_a = 6{,}3 \times 10^{-5}$)

79. Una disolución reguladora puede prepararse empezando con un ácido débil, HA, y transformando parte del ácido débil en su sal, por ejemplo, NaA, por valoración con una base fuerte. La *fracción* de ácido original que se transforma en la sal se designa por *f*.

(a) Deduzca una expresión semejante a la Ecuación (18.2) pero expresada en función de *f* en lugar de las concentraciones.

(b) En la valoración del fenol, HOC_6H_5, ¿cuál es el pH en el punto en el que $f = 0{,}27$ (pK_a del fenol = 10,00)?

80. Se le pide preparar una disolución de KH_2PO_4–Na_2HPO_4 que tenga el mismo pH de la sangre humana, 7,40.

(a) ¿Cuál sería la *razón* de las concentraciones $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ en esta disolución?

(b) Suponga que tiene que preparar 1,00 L de la disolución descrita en **(a)** y que esta disolución tiene que ser isotónica con la sangre (con la misma presión osmótica que la sangre). ¿Qué masa de KH_2PO_4 y de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ tendría que utilizar?

(*Sugerencia*: recuerde la definición de disolución isotónica en la Sección 14.7. Recuerde que una disolución de NaCl con 9,2 g NaCl/L de disolución es isotónica con la sangre, y suponga que el NaCl está completamente ionizado en disolución acuosa.)

81. Se le pide que lleve el pH de 0,500 L de NH_4Cl(aq) 0,500 M a un valor de 7,00. ¿Cuál de las siguientes disoluciones y cuántas gotas (1 gota = 0,05 mL) debe utilizar: HCl 10,0 M o NH_3 10,0 M?

82. Como un indicador ácido-base es un ácido débil, se puede valorar con una base fuerte. Suponga que valora 25,00 mL de una disolución 0,0100 M del indicador *p*- nitrofenol, $HC_6H_4NO_2$, con NaOH 0,0200 M. El pK_a del *p*-nitrofenol es 7,15, y cambia de incoloro a amarillo en el intervalo de pH de 5,6 a 7,6.

(a) Dibuje de forma esquemática la curva para esta valoración.

(b) Indique el intervalo de pH en el que el *p*-nitrofenol cambia de color.

(c) Explique por qué el *p*-nitrofenol no puede servir como indicador en su propia valoración.

83. La Ecuación (1) representa la neutralización de NaOH por HCl y la Ecuación (2) la neutralización de NH_3 por HCl.

(1) $OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad K = ?$

(2) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O \qquad K = ?$

(a) Determine la constante de equilibrio *K* para cada reacción.

(b) Explique por qué se puede considerar que las dos reacciones de neutralización se producen de forma completa.

84. La valoración de un ácido débil con una base débil no es un procedimiento adecuado porque el pH no aumenta de forma brusca en el punto de equivalencia. Demuestre este hecho mediante un esquema de la curva de valoración para la neutralización de 10,00 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,100 M con NH_3 0,100 M.

85. A veces puede valorarse una sal de una base débil con una base fuerte. Utilice los datos apropiados del texto para hacer un esquema de la curva de valoración de 10,00 mL de $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ 0,0500 M con NaOH 0,100 M.

86. El ácido sulfúrico es un ácido diprótico, fuerte en la primera etapa de ionización y débil en la segunda ($K_{a_2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$). Utilizando los cálculos adecuados, determine si es posible valorar 10,00 mL de H_2SO_4 0,100 M en dos puntos de equivalencia distintos con NaOH 0,100 M.

87. El ácido carbónico es un ácido diprótico débil (H_2CO_3) con $K_{a_1} = 4{,}43 \times 10^{-7}$ y $K_{a_2} = 4{,}73 \times 10^{-11}$. Los puntos de equivalencia de la valoración se encuentran aproximadamente a pH 4 y 9. El naranja de metilo y la fenolftaleína son indicadores adecuados para la valoración de las disoluciones de ácido carbónico o carbonato.

(a) Dibuje de forma esquemática la curva de valoración que se obtendría en la valoración de una muestra de $NaHCO_3$(aq) con HCl 1,00 M.

(b) Dibuje de forma esquemática la curva de valoración de Na_2CO_3(aq) con HCl 1,00 M.

(c) ¿Qué volumen de HCl 0,100 M se necesita para la neutralización completa de 1,00 g de $NaHCO_3$(s)?

(d) ¿Qué volumen de HCl 0,100 M se necesita para la neutralización completa de 1,00 g de Na_2CO_3(s)?

(e) Una muestra de NaOH contiene una pequeña cantidad de Na_2CO_3. Para la valoración de 0,1000 g de la muestra hasta el punto final de la fenolftaleína, se necesitan 23,98 mL de HCl 0,1000 M. Para llegar al punto final del naranja de metilo, se necesita 0,78 mL más. ¿Cuál es el porcentaje en masa de Na_2CO_3 en la muestra?

88. La piperazina es una base diprótica débil utilizada como inhibidor de la corrosión y como insecticida. Las siguientes ecuaciones describen su ionización.

$$HN(C_4H_8)NH + H_2O \rightleftharpoons [HN(C_4H_8)NH_2]^+ + OH^-$$

$$[HN(C_4H_8)NH_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [H_2N(C_4H_8)NH_2]^{2+} + OH^-$$

La piperazina utilizada comercialmente es un hexahidrato, $C_4H_{10}N_2 \cdot 6H_2O$. Una muestra de 1,00 g de este hexahidrato se disuelve en 100,0 mL de agua y se valora con HCl 0,500 M. Dibuje un esquema de la curva de valoración, indicando **(a)** el pH inicial; **(b)** el pH en el punto medio de la neutralización, de la primera neutralización; **(c)** el volumen de HCl(aq) necesario para alcanzar el primer punto de equivalencia; **(d)** el pH en el primer punto de equivalencia; **(e)** el pH en el punto medio de la segunda etapa de neutralización; **(f)** el pH en el punto medio de la segunda neutralización; **(g)** el volumen de HCl(aq) necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia; **(h)** el pH en el segundo punto de equivalencia.

89. Complete la obtención de la Ecuación (18.5) señalada en el apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 18.5. Después obtenga la Ecuación (18.6)

90. Explique por qué falla la Ecuación (18.6) cuando se aplica a disoluciones diluidas, por ejemplo, cuando se calcula el pH de NaH_2PO_4 0,0100 M.
(*Sugerencia*: recuerde también el Ejercicio 89.)

91. Se prepara una disolución que es 0,150 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,250 M en $NaCHO_2$.
(a) Demuestre que es una disolución reguladora.
(b) Calcule el pH de esta disolución reguladora.
(c) Si se añade 1,00 L de HCl 0,100 M a 1,00 L de disolución reguladora, ¿cuál es el pH final?

92. Se planifica una serie de valoraciones de ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$ ($pK_a = 3,86$). Se valora aproximadamente 1,00 mmol del ácido con NaOH(aq) hasta un volumen final de aproximadamente 100 mL en el punto de equivalencia. **(a)** ¿Qué indicador ácido-base de la Figura 18.8 seleccionaría para esta valoración? Para ayudar en la localización del punto de equivalencia, se prepara una disolución reguladora con el mismo pH que el del punto de equivalencia. En esta disolución reguladora, unas gotas de indicador producirán el color correspondiente a las valoraciones. **(b)** ¿Cuál de las siguientes combinaciones será la adecuada para las disoluciones reguladoras: $HC_2H_3O_2–C_2H_3O_2^-$, $H_2PO_4^-–HPO_4^{2-}$, or $NH_4^+–NH_3$? **(c)** ¿Cuál es la razón necesaria de la base conjugada al ácido en la disolución reguladora?

93. El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, es un ácido algo más fuerte que el agua. Su ionización se representa por la ecuación

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$$

En 1912, se realizaron los siguientes experimentos para obtener un valor aproximado del pK_a para esta ionización a 0 °C. Se agitó una muestra de H_2O_2 junto con una mezcla de agua y 1-pentanol. La mezcla se separó en dos capas. En el equilibrio, el peróxido de hidrógeno se había distribuido entre las dos capas de forma que la capa de agua contenía 6,78 veces más H_2O_2 que la capa de 1-pentanol. En un segundo experimento, una muestra de H_2O_2 se agitó con NaOH(aq) 0,250 M y 1-pentanol. En el equilibrio, la concentración de H_2O_2 fue 0,00357 M en la capa de 1-pentanol y 0,259 M en la capa acuosa. En un tercer experimento, una muestra de H_2O_2 se llevó al equilibrio con una mezcla de 1-pentanol y NaOH(aq) 0,125 M; las concentraciones del peróxido de hidrógeno fueron 0,00198 M en 1-pentanol y 0,123 M en la capa acuosa. Para el agua a 0 °C, $pK_w = 14,94$. Encuentre un valor aproximado de pK_a para el H_2O_2 a 0°C.
(*Sugerencia*: la concentración de peróxido de hidrógeno en las capas acuosas es la concentración total de H_2O_2 y HO_2^-. Supoga que las disoluciones de 1-pentanol no contienen especies iónicas.)

94. El hidrógeno fosfato de amonio y sodio, $NaNH_4HPO_4$, es una sal en la que uno de los átomos de H ionizables del H_3PO_4 es sustituido por Na^+, otro es sustituido por NH_4^+, y el tercero permanece en el anión, HPO_4^{2-}. Calcule el pH de $NaNH_4HPO_4$(aq) 0,100 M.
(*Sugerencia*: puede utilizar el método general introducido en el Capítulo 17. Primero identifique todas las especies que pueden estar presentes y los equilibrios que implican estas especies. Después identifique las dos expresiones de equilibrio que predominan y elimine todas las especies cuyas concentraciones son probablemente despreciables. En este punto, sólo son necesarias unas cuantas operaciones algebraicas.)

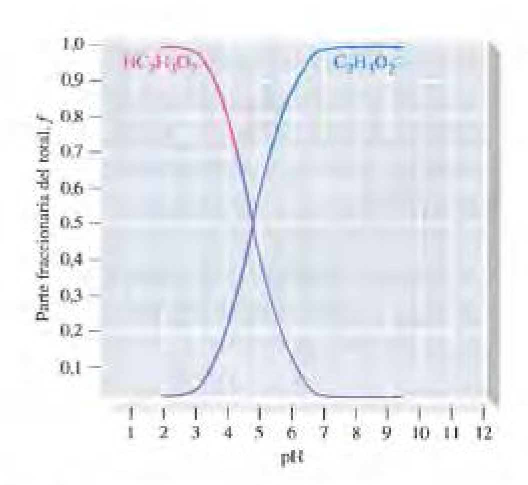
95. Considere una disolución que contiene dos ácidos monopróticos débiles con constantes de disociación K_{HA} y K_{HB}. Encuentre la ecuación de balance de carga para este sistema y utilícelo para obtener una expresión que dé la concentración de H_3O^+ en función de las concentraciones HA y HB y diferentes constantes.

96. Calcule el pH de una disolución que es 0,050 M en ácido acético y 0,010 M en ácido fenilacético.

97. Una disolución reguladora muy frecuente en el estudio de procesos bioquímicos es la base débil TRIS, $(HOCH_2)_3CNH_2$, que tiene un pK_b de 5,91 a 25°C. Un estudiante tiene una muestra de clorhidrato de TRIS, junto con disoluciones estándar de NaOH y HCl 10 M.
(a) ¿Cómo pudo el estudiante preparar 1 L de una disolución reguladora de pH = 7,79 utilizando TRIS?
(b) En un experimento, se introdujeron 30 mmol de protones en 500 mL de la disolución reguladora del apartado **(a)**. ¿Es suficiente la capacidad de la disolución reguladora? ¿Cuál es el pH resultante?
(c) Accidentalmente, otro estudiante añade 20 mL de HCl 10 M a 500 mL de la disolución reguladora preparada en el apartado **(a)**. ¿Se estropeó la disolución reguladora? Si es así, ¿cómo podría regenerarse esta disolución?

Problemas de seminario

98. El siguiente gráfico, que está relacionado con una curva de valoración, muestra la fracción (f) de la cantidad estequiométrica de ácido acético que se encuentra en forma no ionizada, $HC_2H_3O_2$, y como ion acetato, $C_2H_3O_2^-$, en función del pH de la disolución que contiene estas especies.
(a) Explique el significado del punto en el que se cruzan las dos curvas. ¿Cuáles son las dos fracciones y el pH en este punto?
(b) Dibuje, de forma esquemática, un conjunto semejante de curvas para el ácido carbónico, H_2CO_3.
(*Sugerencia*: ¿cuántas especies que contienen carbonato deben aparecer en el gráfico? ¿Cuántos puntos de intersección debe haber? ¿a qué valores de pH?)
(c) Dibuje, de forma esquemática, un conjunto semejante de curvas para el ácido fosfórico, H_3PO_4.
(*Sugerencia*: ¿cuántas especies que contienen fosfato deben aparecer en el gráfico? ¿Cuántos puntos de intersección debe haber? ¿a qué valores de pH?)

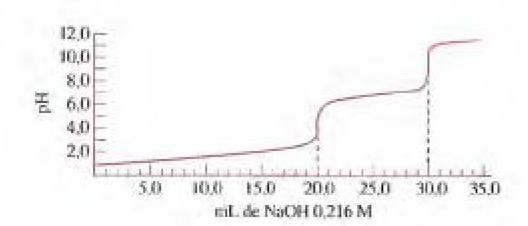


99. En algunos casos, la curva de valoración para una mezcla de *dos* ácidos tendrá la misma forma que para un sólo ácido; en otros casos, no será así.

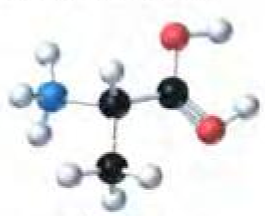
(a) Dibuje de forma esquemática la curva de valoración (pH frente a volumen de disolución valorante) para la valoración con NaOH 0,200 M. de 25,00 mL de una disolución que es 0,100 M en HCl y 0,100 M en HNO_3 ¿En qué difiere esta curva de la que se obtendría en la valoración de 25,00 mL de HCl 0,200 M con NaOH 0,200 M? Justifique su respuesta.

(b) La curva de valoración que se muestra a continuación se obtuvo al valorar 10,00 mL de una disolución que contiene HCl y H_3PO_4 con NaOH 0,216 M. A partir de esta curva, determine las molaridades estequiométricas del HCl y H_3PO_4.

(c) Se valoran 10,00 mL de una disolución 0,0400 M en H_3PO_4 y 0,0150 M en NaH_2PO_4 con NaOH 0,0200 M. Dibuje de forma esquemática la curva de valoración obtenida.



100. Los aminoácidos contienen un grupo ácido, el grupo carboxilo (−COOH) y un grupo amino básico (−NH_2). El grupo amino puede estar *protonado* (es decir, tiene unido un protón extra) en una disolución ácida fuerte. Esto produce un ácido diprótico de la forma H_2A^+, como se muestra a continuación, para el aminoácido protonado alanina.



Alanina protonada

El aminoácido protonado tiene dos protones ionizables que pueden valorarse con OH^-

$$ {}^{+}H_3NCH(CH_3)COOH \xrightarrow{OH^-} {}^{+}H_3NCH(CH_3)COO^- \xrightarrow{OH^-} H_2NCH(CH_3)COO^- $$

forma protonada de alanina (H_2A^+) — forma neutra de alanina (HA) — forma aniónica de alanina (A^-)

Para el grupo —COOH, $pK_{a_1} = 2{,}34$; para el grupo —NH_3^+, $pK_{a_2} = 9{,}69$. Considere la valoración de una disolución de clorhidrato de alanina 0,500 M con disolución de NaOH 0,500 M. ¿Cuál es el pH de **(a)** clorhidrato de alanina 0,500 M; **(b)** la disolución en el primer punto medio de neutralización; **(c)** la disolución en el primer punto de equivalencia?

La forma predominante de alanina presente en el primer punto de equivalencia es eléctricamente neutra a pesar de poseer una carga positiva y otra negativa. El punto en el que se produce la forma neutra se denomina *punto isoeléctrico*. Confirme que el pH en el punto isoeléctrico es

$$ pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + K_{a_2}) $$

¿Cuál es el pH de la disolución **(d)** en el punto medio entre el primero y segundo punto de equivalencia? **(e)** en el segundo punto de equivalencia?

(f) Calcule el valor del pH de las disoluciones cuando se han añadido los siguientes volúmenes de NaOH 0,500 M a 50 mL de clorhidrato de alanina 0,500 M: 10,0 mL, 20,0 mL, 30,0 mL, 40,0 mL, 50,0 mL, 60,0 mL, 70,0 mL, 80,0 mL, 90,0 mL, 100,0 mL, and 110,0 mL.

(g) Dibuje un esquema de la curva de valoración de la disolución del clorhidrato de alanina 0,500 M e identifique los puntos significativos de la curva.



Ejercicios multimedia

101. En la animación sobre **Efecto del ion común** *(eCapítulo 18.1)*, se muestra la influencia de la adición de una segunda sal. **(a)** ¿Cuáles son las características de un segundo compuesto iónico para que tenga efecto sobre el equilibrio? **(b)** ¿Cuál será la influencia de la eliminación de los iones presentes en la disolución?

102. Después de ver la **Actividad sobre Disoluciones reguladoras** *(eCapítulo 18.2)*, **(a)** determine la capacidad reguladora (en función de la cantidad en moles de componente añadido), de una disolución reguladora ácido acético-acetato de sodio que es 0,10 M en cada componente. **(b)** ¿Cuál es el efecto sobre la capacidad reguladora si aumenta la concentración inicial de los componentes de la disolución?

103. Los cambios de color de dos indicadores naturales ácido-base se muestran en la película **Indicadores naturales** *(eCapítulo 18.3)*. Estime el intervalo de pH en el que estos indicadores son útiles para valoraciones cuantitativas.

104. La valoración de una disolución ácida con una base se muestra en la animación **Valoración ácido-base** *(eCapítulo 18.4)*. **(a)** Describa en términos estequiométricos por qué hay cambio en la pendiente de la curva de valoración en el progreso de la reacción. **(b)** ¿Cuántas regiones hay en la curva con pendiente aproximadamente constante? **(c)** ¿Por qué son tan diferentes las pendientes de estas regiones?

19 Solubilidad y equilibrios de iones complejos

Contenido



Los arrecifes blancos de Dover en Inglaterra son de tiza, una de tipo caliza blanda, $CaCO_3$. Estos bellos arrecifes se formaron hace 65 a 100 millones de años. Han persistido durante todo este tiempo debido a la baja solubilidad del $CaCO_3$. En este capítulo se discuten los equilibrios entre solutos poco solubles y sus iones en disolución, expresados mediante la constante del producto de solubilidad, K_{sp}.

La disolución y precipitación de la piedra caliza ($CaCO_3$) son la base de una gran variedad de fenómenos naturales, como la formación de cuevas calizas. La precipitación, o no precipitación, a partir de una disolución que contiene iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} depende de las concentraciones de estos iones. A su vez, la concentración del ion CO_3^{2-} depende del pH de la disolución. Para comprender mejor las condiciones en las que el $CaCO_3$ precipita o se disuelve, necesitamos considerar las relaciones en el equilibrio entre Ca^{2+} y CO_3^{2-} y entre CO_3^{2-}, H_3O^+ y HCO_3^-. Esto sugiere la necesidad de combinar los conceptos de los equilibrios ácido-base de los Capítulos 17 y 18 con los conceptos sobre nuevos tipos de equilibrio introducidos en este capítulo.

El cloruro de plata es un precipitado conocido en el laboratorio de química general, que *no* precipita en una disolución de concentración moderadamente alta de $NH_3(aq)$. El ion plata y el amoníaco se combinan para formar una especie denominada *ion complejo*, que permanece en disolución. La formación de iones complejos y los equilibrios que implican iones complejos son temas que se discuten en este capítulo.

19.1 Constante del producto de solubilidad, K_{sp}

El yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, es un mineral de calcio importante. Es poco soluble en agua, y el agua terrestre que entra en contacto con yeso, con frecuencia contiene algo de sulfato de calcio disuelto. Esta agua no puede utilizarse para algunas aplicaciones, como en sistemas de refrigeración por evaporación en centrales eléctricas, porque puede precipitar el sulfato de calcio del agua y obstruir las tuberías. El equilibrio entre los iones Ca^{2+} (aq) y SO_4^{2-}(aq), y $CaSO_4$(s) sin disolver, se puede representar por

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio para este equilibrio como vimos en el Capítulo 16 (*véase* la Sección 16.3), es decir, incluyendo los términos de concentración para los iones en disolución pero no para el soluto sólido puro. También es costumbre representar la constante de equilibrio por un símbolo especial: K_{sp}.

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 9{,}1 \times 10^{-6} \text{ (a 25 °C)} \tag{19.1}$$

La **constante del producto de solubilidad, K_{sp}**, es la constante de equilibrio para el equilibrio que se establece entre un soluto sólido y sus iones en una disolución saturada. La Tabla 19.1 incluye algunos valores de K_{sp} y los equilibrios de solubilidad para los que se aplican.

TABLA 19.1 Constantes del producto de solubilidad a 25 °C*

Soluto	Equilibrio de solubilidad	K_{sp}
Bromuro de plata	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$	$5{,}0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bario	$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$5{,}1 \times 10^{-9}$
Carbonato de calcio	$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$2{,}8 \times 10^{-9}$
Carbonato de estroncio	$SrCO_3(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Carbonato de magnesio	$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$3{,}5 \times 10^{-8}$
Carbonato de plata	$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$8{,}5 \times 10^{-12}$
Cloruro de mercurio(I)	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-18}$
Cloruro de plata	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$	$1{,}6 \times 10^{-5}$
Cromato de plata	$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-12}$
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$	$2{,}8 \times 10^{-13}$
Fluoruro de calcio	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$	$5{,}3 \times 10^{-9}$
Fluoruro de magnesio	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,F^-(aq)$	$3{,}7 \times 10^{-8}$
Fosfato de magnesio	$Mg_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Mg^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$	1×10^{-25}
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$	$1{,}3 \times 10^{-33}$
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$	$6{,}3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq)$	4×10^{-38}
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$	$1{,}8 \times 10^{-11}$
Ioduro de plata	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$	$8{,}5 \times 10^{-17}$
Ioduro de plomo(II)	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$	$7{,}1 \times 10^{-9}$
Sulfato de bario	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$1{,}1 \times 10^{-10}$
Sulfato de calcio	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$9{,}1 \times 10^{-6}$
Sulfato de estroncio	$SrSO_4(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$	$3{,}2 \times 10^{-7}$

* En el Apéndice D se encuentra una relación más amplia de valores de K_{sp}.



▲ Equipo para el tratamiento dental con flúor.

EJEMPLO 19.1

Expresiones de la constante del producto de solubilidad para solutos poco solubles. Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para el equilibrio de solubilidad de

(a) Fluoruro de calcio, CaF_2, uno de los productos formados cuando se aplica un tratamiento de fluoruro a los dientes.

(b) Arseniato de cobre, $Cu_3(AsO_4)_2$, utilizado como insecticida y fungicida.

Solución

La expresión de K_{sp} se formula para las especies iónicas que aparecen en la ecuación del equilibrio de solubilidad. Esta expresión se escribe para un mol del soluto poco soluble. Es decir, se sobreentiende el coeficiente "1" para el soluto poco soluble. Para ajustar la ecuación, se necesitan los coeficientes de los iones en disolución. Entonces, los coeficientes establecen las potencias a las que se elevan las concentraciones de los iones en la expresión de K_{sp}.

(a) $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq) \qquad K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$

(b) $Cu_3(AsO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Cu^{2+}(aq) + 2AsO_4^{3-}(aq) \qquad K_{sp} = [Cu^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2$

Ejemplo práctico A: Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para **(a)** $MgCO_3$ (uno de los componentes de la dolomita, una forma de caliza), y **(b)** Ag_3PO_4 (utilizado en emulsiones fotográficas).

Ejemplo práctico B: Un manual de datos incluye $K_{sp} = 1 \times 10^{-7}$ para el hidrógenofosfato de calcio, una sustancia utilizada en los dentífricos y como suplemento alimenticio para animales. Escriba **(a)** la ecuación para el equilibrio de solubilidad y **(b)** la expresión de la constante del producto de solubilidad para este soluto poco soluble.

19.2 Relación entre solubilidad y K_{sp}

¿Existe alguna relación entre la constante del producto de solubilidad, K_{sp}, de un soluto y su *solubilidad molar*, su molaridad en una disolución acuosa saturada? Como se muestra en los Ejemplos 19.2 y 19.3 hay una relación definida entre ellos. Como señalaremos en la Sección 19.4, los cálculos que implican la K_{sp} están algo más sujetos a error que los que implican a otras constantes de equilibrio, pero los resultados son adecuados en muchos casos. En el Ejemplo 19.2, empezamos con una solubilidad determinada experimentalmente para obtener un valor de K_{sp}.

EJEMPLO 19.2

Cálculo de K_{sp} de un soluto poco soluble a partir de su solubilidad. Un manual de datos incluye la solubilidad en disolución acuosa del $CaSO_4$ a 25 °C como 0,20 g $CaSO_4$/100 mL. ¿Cuál es el valor de K_{sp} del $CaSO_4$ a 25 °C?

$$CaSO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = ?$$

Solución

Necesitamos un esquema de conversión que empiece averiguando $[Ca^{2+}]$ y $[SO_4^{2-}]$, para sustituirlos en la expresión de K_{sp}.

$$\text{g } CaSO_4/100 \text{ mL} \longrightarrow \text{mol } CaSO_4/\text{L} \longrightarrow [Ca^{2+}] \text{ y } [SO_4^{2-}] \longrightarrow K_{sp}$$

En la primera etapa se obtiene la solubilidad molar del $CaSO_4$. (Observe que en este planteamiento se han sustituido 100 mL por 0,100 L.)

$$\text{mol } CaSO_4/\text{L disol. sat.} = \frac{0{,}20 \text{ g } CaSO_4}{0{,}100 \text{ L disol.}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136 \text{ g } CaSO_4}$$
$$= 0{,}015 \text{ M } CaSO_4$$

En la siguiente etapa, los factores clave se muestran en azul. Indican que en la disolución aparecen un mol de Ca^{2+} y un mol de SO_4^{2-} por cada mol de $CaSO_4$ que se disuelve.

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}015 \text{ mol } CaSO_4}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 0{,}015 \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0{,}015 \text{ mol CaSO4}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ mol } CaSO_4} = 0{,}015 \text{ M}$$

Finalmente, sustituimos estas concentraciones iónicas en la expresión del producto de solubilidad.

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (0{,}015)(0{,}015) = 2{,}3 \times 10^{-4}$$

▶ La gran discrepancia entre este resultado y el valor de K_{sp} en la Ecuación (19.1) se explica en la Sección 19.4.

Ejemplo práctico A: Un manual de datos incluye la solubilidad en disolución acuosa del AgOCN como 7 mg/100 mL a 20 °C. ¿Cuál es la K_{sp} del AgOCN a 20 °C?

Ejemplo práctico B: Un manual de datos incluye la solubilidad en disolución acuosa del fosfato de litio a 18 °C como 0,034 g de Li_3PO_4/100 mL de disolución. ¿Cuál es la K_{sp} del Li_3PO_4 a 18 °C?

El caso "contrario" del Ejemplo 19.2 es el cálculo de la solubilidad de un soluto a partir del valor de su K_{sp}. Cuando hacemos esto, como en el Ejemplo 19.3, el resultado es siempre una solubilidad molar, una molaridad. Si necesitamos la solubilidad en otras unidades diferentes de moles por litro, se necesitan otras conversiones, como sucede en el Ejemplo práctico 19.3B.

EJEMPLO 19.3

Cálculo de la solubilidad de un soluto poco soluble a partir del valor de su K_{sp}. El ioduro de plomo, PbI_2 es un sólido "insoluble", denso y amarillo dorado, que se utiliza en trabajo ornamental y de bronceado que requiere un color dorado (como oro musivo). Calcule la solubilidad molar del ioduro de plomo en agua a 25 °C, sabiendo que su $K_{sp} = 7{,}1 \times 10^{-9}$.

Solución

La ecuación del equilibrio de solubilidad

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$$

muestra que por cada mol de PbI_2 que se disuelve, aparecen *un* mol de Pb^{2+} y *dos* moles de I^- en la disolución. Si s representa el número de moles de PbI_2 disueltos por litro de disolución saturada, tenemos

$$[Pb^{2+}] = s \qquad y \qquad [I^-] = 2s$$

Estas concentraciones también deben satisfacer la expresión de K_{sp}.

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (s)(2s)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$
$$4s^3 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$
$$s^3 = 1{,}8 \times 10^{-9}$$
$$s = (1{,}8 \times 10^{-9})^{1/3} = 1{,}2 \times 10^{-3}$$
$$= \text{solubilidad molar del } PbI_2 = 1{,}2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ejemplo práctico A: La constante K_{sp} del $Fe(OH)_3$ a 25 °C es 4×10^{-38}. ¿Cuál es la solubilidad molar del $Fe(OH)_3$ en H_2O a 25 °C?

Ejemplo práctico B: ¿Cuántos miligramos de $BaSO_4$ se disuelven en una muestra de 225 mL de disolución saturada de $BaSO_4$(aq)? $K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-10}$.



▲ El sulfato de bario, $BaSO_4$, como componente del "batido de leche de bario", recubre el tracto intestinal de forma que permite ver este suave tejido cuando se expone a los rayos X. Aunque el ion Ba^{2+} es peligroso, el $BaSO_4$ no lo es debido a su baja solubilidad.



¿Está preguntándose ...?

Al comparar las solubilidades molares, ¿es siempre más soluble un soluto con un valor de K_{sp} mayor, que otro con un valor menor?

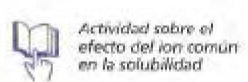
Si los solutos que se comparan son del mismo tipo (MX, MX_2, M_2X, ...), sus solubilidades molares estarán relacionadas de la misma forma que sus valores de K_{sp}. Es decir, el soluto con el valor mayor de K_{sp} tendrá la solubilidad molar mayor. Así, AgCl ($K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10}$) es más soluble que AgBr ($K_{sp} = 5{,}0 \times 10^{-13}$). Para este tipo de solutos la solubilidad molar es $s = \sqrt{K_{sp}}$.

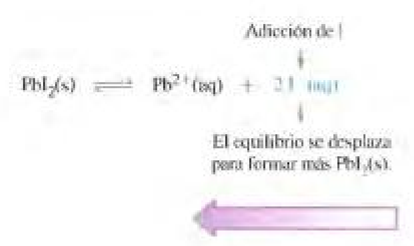
Si los solutos *no* son del mismo tipo, habrá que calcular, o al menos estimar, cada una de las solubilidades molares y comparar los resultados. Así, aunque su constante del producto de solubilidad sea menor, Ag_2CrO_4 ($K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-12}$) es *más soluble* que el AgCl ($K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10}$). Para el Ag_2CrO_4, la solubilidad molar es $s = (K_{sp}/4)^{1/3} = 6{,}5 \times 10^{-5}$ M, mientras que para el AgCl es $s = \sqrt{K_{sp}} = 1{,}3 \times 10^{-5}$ M.

19.3 Efecto del ion común en los equilibrios de solubilidad

En los Ejemplos 19.2 y 19.3, los iones de las disoluciones saturadas procedían de un fuente *única*, el soluto sólido puro. Suponga que a la disolución saturada de PbI_2 del Ejemplo 19.3, le añadimos algo de I^-, un *ion común* procedente de una fuente como el KI(aq). La situación es muy similar a aquella en la que nos encontramos por primera vez, el efecto del ion común en el Capítulo 18.

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una mezcla en equilibrio responde a un aumento en la concentración de uno de los reactivos, con un desplazamiento en el sentido en que se consume dicho reactivo. En el equilibrio de solubilidad del ioduro de plomo, si se añade algo del ion común I^-, se favorece la reacción inversa, conduciendo a un nuevo equilibrio.

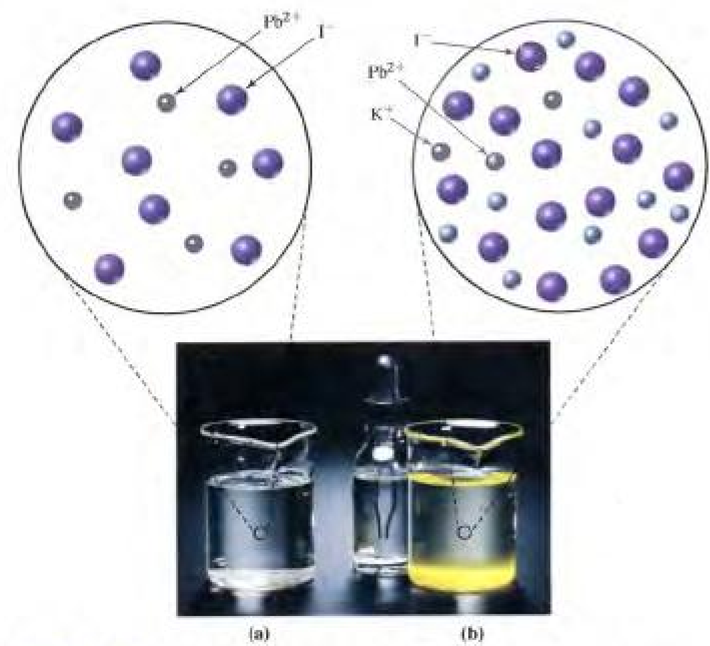




La adición del ion común desplaza el equilibrio de un compuesto iónico poco soluble hacia el compuesto sin disolver, produciéndose más precipitado. Por tanto, la solubilidad del compuesto se reduce.

La solubilidad de un compuesto iónico poco soluble disminuye en presencia de un segundo soluto que proporcione un ion común.

El efecto del ion común se ilustra en la Figura 19.1, y se aplica cuantitativamente en el Ejemplo 19.4.



Animación sobre el efecto del ion común

▲ **FIGURA 19.1 El efecto del ion común en el equilibrio de solubilidad**
(a) La disolución saturada transparente del ioduro de plomo(II), filtrada a partir de una disolución con un exceso de soluto sin disolver. **(b)** Cuando se añade un pequeño volumen de una disolución concentrada de KI (que contiene el ion común I^-) precipita una pequeña cantidad de $PbI_2(s)$. Un ion común reduce la solubilidad de un soluto poco soluble.

EJEMPLO 19.4

Cálculo de la solubilidad de un soluto poco soluble en presencia de un ion común. ¿Cuál es la solubilidad molar del PbI_2 en KI(aq) 0,10 M?

Solución

Para resolver este problema vamos a establecer la conocida tabla ICE con s en lugar de x para representar los cambios de las concentraciones. Considere una disolución saturada de PbI_2, pero en lugar de usar agua pura como disolvente, utilizaremos KI(aq) 0,10 M. Así, empezamos con $[I^-] = 0{,}10$ M. Ahora s representa la cantidad de PbI_2 en moles que se disuelve para producir 1 L de disolución saturada. Las concentraciones adicionales que aparecen en esta disolución son s mol de Pb^{2+}/L y $2s$ mol de I^-/L.

	$PbI_2(s) \rightleftharpoons$	$Pb^{2+}(aq)$	+	$2\,I^-(aq)$
conc. inicial, M:				0,10
a partir de PbI_2, M:		s		$2s$
conc. equil, M:		s		$(0{,}10 + 2s)$

Debe cumplirse la relación habitual

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (s)(0{,}10 + 2s)^2 = 7{,}1 \times 10^{-9}$$

Para simplificar la resolución de esta ecuación, vamos a suponer que s es mucho más pequeño que 0,10 M, de forma que $0,10 + 2s \approx 0,10$.

$$s(0,10)^2 = 7,1 \times 10^{-9}$$

$$s = \frac{7,1 \times 10^{-9}}{(0,10)^2} = 7,1 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

La simplificación está bien justificada: $7,1 \times 10^{-7}$ es mucho más pequeño que 0,10, y

$$s = \text{solubilidad molar del } PbI_2 = 7,1 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la solubilidad molar del PbI_2 en $Pb(NO_3)_2(aq)$ 0,10 M?

(*Sugerencia*: ¿con la concentración de qué ion está relacionada la solubilidad?)

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la solubilidad molar del $Fe(OH)_3$ en una disolución reguladora con pH = 8,20?

La solubilidad del PbI_2 en presencia de I^- 0,10 M, calculada en el Ejemplo 19.4, es aproximadamente 2000 veces menor que en agua pura (*véase* el Ejemplo 19.3). Al resolver el Ejemplo práctico 19.4A, se puede ver que al añadir Pb^{2+} la reducción de la solubilidad del PbI_2 no es tan acusada como la del I^-, pero sin embargo es significativa.

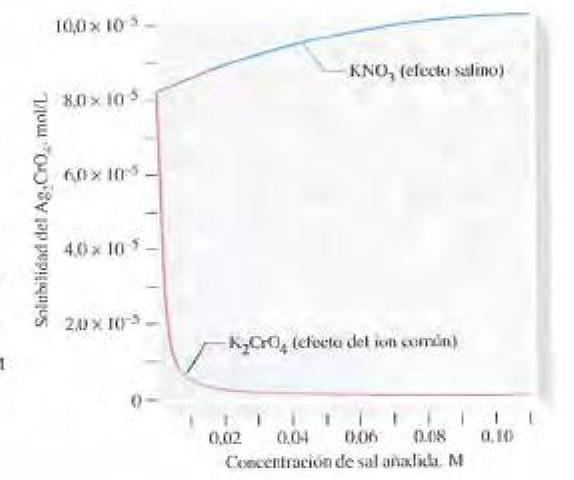
Un error frecuente de los estudiantes al resolver problemas como el del Ejemplo 19.4 es duplicar la concentración del ion común, por ejemplo, escribiendo $[I^-] = (2 \times 0,10)$ M en lugar de $[I^-] = 0,10$ M. Aunque es cierto que en *cualquier* disolución acuosa de PbI_2, la $[I^-]$ obtenida a partir de PbI_2 debe ser *doble* que la molaridad del PbI_2, la $[I^-]$ que procede de un electrolito fuerte soluble está determinada solo por la molaridad del electrolito fuerte. Así, la $[I^-]$ en KI(aq) 0,10 M es 0,10 M. En una disolución de KI(aq) 0,10 M que también está saturada de PbI_2, la concentración *total* $[I^-] = (0,10 + 2s)$ M. En resumen, no existe relación entre la estequiometría de la disolución del PbI_2, que requiere un factor de 2 para establecer $[I^-]$, y la del KI que no lo requiere.

19.4 Limitaciones del concepto de K_{sp}

Hemos utilizado repetidamente el término *poco soluble* para describir los solutos correspondientes a las expresiones de K_{sp}. Se puede cuestionar si podemos escribir las expresiones de K_{sp} para compuestos iónicos moderadamente solubles o muy solubles, como el NaCl, KNO_3 y NaOH. La respuesta es que sí podemos, pero la K_{sp} debe expresarse en función de las *actividades* de los iones en lugar de sus concentraciones. En disoluciones iónicas con concentraciones de moderadas a altas, las actividades y concentraciones no son iguales (*recuerde* la Sección 14.9). Si no podemos utilizar las molaridades en lugar de actividades, se pierde gran parte de la simplicidad del concepto de producto de solubilidad. Así, los valores de K_{sp} normalmente se limitan a solutos poco solubles (prácticamente insolubles), y se utilizan las molaridades de los iones en lugar de actividades. Además, el concepto de K_{sp} tiene otras limitaciones que se discuten en las siguientes secciones.

Efecto de otros iones. El efecto salino

Hemos analizado el efecto de los iones comunes sobre el equilibrio de solubilidad, pero ¿qué efecto tienen los iones *diferentes* a los implicados en el equilibrio, sobre la solubilidad del soluto? El efecto de los iones "no comunes" o *iones diferentes* no es tan acusado como el efecto del ion común. Además, los iones no comunes tienden a aumentar en lugar de disminuir la solubilidad. Al aumentar la concentración iónica total de la disolución, las atracciones entre iones son más importantes. Las actividades, concentraciones efectivas, son más pequeñas que las concentraciones medidas o estequiométricas. Esto significa que deben aparecer concentraciones más altas de los iones implicados en el proceso de disolución, antes de establecerse el equilibrio, y *la solubilidad aumenta*. En la Figura 19.2 se comparan los efectos de los iones comunes y no comunes.



▶ FIGURA 19.2
Comparación del efecto del ion común y el efecto salino en la solubilidad molar del Ag_2CrO_4
La presencia de los iones CrO_4^{2-} procedentes del K_2CrO_4(aq), reduce la solubilidad del Ag_2CrO_4 en un factor aproximado de 35 en el intervalo de concentración mostrado (de 0 a 0,10 M de sal añadida). En este mismo intervalo de concentración, la solubilidad del Ag_2CrO_4 aumenta por la presencia de iones no comunes, o diferentes del KNO_3, pero solamente alrededor del 25 %.



▲ Un par iónico, MgF^+ en una disolución acuosa de fluoruro de magnesio.

El efecto de otros iones se denomina más frecuentemente como **efecto salino.** Debido al efecto salino, el valor numérico de una K_{sp} expresada en molaridades, variará en función de la atmósfera iónica. Los valores tabulados de K_{sp} normalmente se basan en actividades en lugar de molaridades, evitando así el problema del efecto salino.

Disociación incompleta del soluto en iones

Al realizar los cálculos que implican valores de K_{sp} y solubilidades, hemos supuesto que todo el soluto disuelto aparece en disolución como cationes y aniones separados, pero este supuesto con frecuencia no es válido. El soluto puede no ser iónico 100% y parte del soluto podría estar en forma molecular en la disolución. Otra alternativa es que algunos iones de la disolución pueden unirse formando **pares iónicos**. Un par iónico consiste en dos iones con carga opuesta que se mantienen juntos por atracción electrostática. Por ejemplo, en una disolución saturada de fluoruro de magnesio, aunque la mayor parte del soluto existe como iones Mg^{2+} y F^-, también existen pares iónicos MgF^+.

Al formarse los pares iónicos, se reducen las concentraciones de los iones disociados, siendo menores que las estequiométricas. Así, aunque la solubilidad medida del MgF_2 es aproximadamente 4×10^{-3} M, no podemos suponer que $[Mg^{2+}] = 4 \times 10^{-3}$ M y que $[F^-] = 8 \times 10^{-3}$ M, porque parte de los iones Mg^{2+} y F^- se encuentran formando pares iónicos. Esto significa que debe aumentar la cantidad de soluto disuelto, para que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a K_{sp}, haciendo que la solubilidad del soluto sea mayor que la esperada a partir del valor de K_{sp}.

La formación de pares iónicos aumenta cuando la atracción electrostática entre los aniones y cationes aumenta. Por este motivo, la formación de pares iónicos probablemente será mayor cuando los cationes y aniones de la disolución lleven cargas múltiples, por ejemplo, Mg^{2+} y SO_4^{2-}.

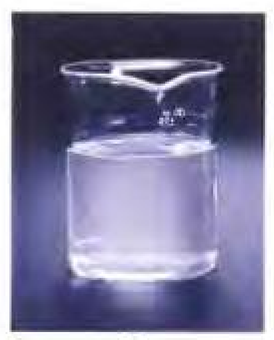
Equilibrios simultáneos

La reacción reversible entre un soluto sólido y sus iones en disolución acuosa nunca es el único proceso que ocurre. Al menos también se produce la ionización del agua, aunque generalmente podemos ignorarla. Otros posibles procesos incluyen reacciones entre los iones de soluto y otras especies en disolución. Dos posibilidades son reacciones

ácido-base (*véase* la Sección 19.7) y la formación de complejos (*véase* la Sección 19.8). Los cálculos basados en la expresión de K_{sp} pueden ser erróneos si no se tienen en cuenta otros procesos en equilibrio que se producen simultáneamente con el equilibrio de la disolución.



(a)



(b)

▲ FIGURA 19.3
Aplicación de los criterios de precipitación en una disolución. Ilustración del Ejemplo 19.5
(a) Cuando se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M, al principio se forma un precipitado porque se supera el valor de K_{sp} en las proximidades de las gotas.
(b) Cuando el KI se mezcla uniformemente en el $Pb(NO_3)_2$(aq), no se alcanza el valor de K_{sp} y el precipitado se vuelve a disolver. El criterio para la precipitación debe aplicarse *después* de que se ha producido la dilución.

Evaluación de las limitaciones de K_{sp}

Vamos a establecer la importancia de los efectos discutidos en esta sección, algunos de los cuales se aplicarán al $CaSO_4$. Recuerde que en el Ejemplo 19.2 calculamos K_{sp} para el $CaSO_4$ a partir de la solubilidad experimental. El resultado fue $K_{sp} = 2,3 \times 10^{-4}$. Este valor es aproximadamente 25 veces mayor que el valor incluido en la Tabla 19.1, que es $K_{sp} = 9,1 \times 10^{-6}$.

Estos resultados tan dispares para el $CaSO_4$ son comprensibles. El valor de K_{sp} en la Tabla 19.1 se basa en las actividades de los iones, mientras que el valor de K_{sp} calculado a partir de la solubilidad determinada experimentalmente se basa en las concentraciones de los iones suponiendo disociación completa del soluto en iones y no en la formación de pares iónicos. Continuaremos sustituyendo actividades por molaridades de los iones y el caso del $CaSO_4$ indica simplemente que algunos de nuestros resultados, aunque se encuentren dentro del orden de magnitud adecuado (es decir, dentro de un factor de 10 o 100), pueden no ser muy exactos. Estos cálculos del orden de magnitud, sin embargo, nos permiten hacer algunas predicciones y aplicar el concepto de K_{sp} de forma útil.

19.5 Criterios para la precipitación y precipitación total

El ioduro de plata es un compuesto sensible a la luz, utilizado en películas fotográficas y en la siembra de nubes para producir lluvia. Su equilibrio de solubilidad y su K_{sp} se representan como

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = 8,5 \times 10^{-17}$$

Suponga que mezclamos disoluciones de $AgNO_3$(aq) y KI(aq) para obtener una disolución de mezcla que tiene $[Ag^+] = 0,010$ M y $[I^-] = 0,015$ M. Esta disolución, ¿es saturada, no saturada o sobresaturada?

Recuerde el cociente de reacción, Q, que se introdujo en el Capítulo 16. Tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio pero utiliza concentraciones iniciales en lugar de las concentraciones del equilibrio. Inicialmente,

$$Q_{sp} = [Ag^+]_{inic} \times [I^-]_{inic} = (0,010)(0,015) = 1,5 \times 10^{-4} > K_{sp}$$

Si $Q_{sp} > K_{sp}$ indica que las concentraciones de Ag^+ e I^- son mayores de las que habría en una disolución saturada y debería producirse una reacción neta hacia la izquierda. La disolución está *sobresaturada*. Como ocurre, en general en las disoluciones sobresaturadas, el exceso de AgI precipita. Si hubiésemos encontrado que $Q_{sp} < K_{sp}$, la disolución sería *no saturada* y no se formaría ningún precipitado.

En los equilibrios de solubilidad, Q_{sp} se denomina generalmente **producto iónico** porque tiene la forma del producto de las concentraciones de los iones elevadas a las potencias adecuadas. El criterio para determinar si los iones de una disolución se combinan para formar un precipitado requiere la comparación del producto iónico con K_{sp}.

- La precipitación *ocurre* si $Q_{sp} > K_{sp}$.
- La precipitación *no puede ocurrir* si $Q_{sp} < K_{sp}$.
- La disolución está saturada si $Q_{sp} = K_{sp}$.

Estos criterios se ilustran en la Figura 19.3 y en el Ejemplo 19.5. El ejemplo resalta el siguiente punto importante: *antes de aplicar el criterio de la precipitación debe considerarse cualquier dilución que pueda producirse.*

EJEMPLO 19.5



Película sobre reacciones de precipitación

Aplicación del criterio de precipitación a un soluto poco soluble. Se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M. ¿Se formará un precipitado de ioduro de plomo? (Suponga que 1 gota = 0,05 mL.)

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \qquad K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9}$$

Solución

Necesitamos comparar el producto $[Pb^{2+}][I^-]^2$ formulado para las concentraciones iniciales, con el valor de K_{sp} del PbI_2. Podemos sustituir $[Pb^{2+}]$ simplemente por 0,010 M. Sin embargo, para $[I^-]$ debemos considerar la gran reducción de la concentración que se produce cuando se diluyen tres gotas de KI(aq) 0,20 M en 100,0 mL.

RECUERDE ▶ que cualquier dilución previa, debe considerarse antes de aplicar el criterio para la precipitación.

Cálculo de la dilución

$$\text{cantidad de } I^- = 3 \text{ gotas} \times \frac{0{,}05 \text{ mL}}{1 \text{ drop}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{0{,}20 \text{ mol KI}}{\text{L}}$$

$$\times \frac{1 \text{ mol } I^-}{1 \text{ mol KI}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol } I^-$$

$$[I^-] = \frac{3 \times 10^{-5} \text{ mol } I^-}{0{,}1000 \text{ L}} = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Aplicación del criterio de precipitación

$$Q_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (0{,}010)(3 \times 10^{-4})^2 = 9 \times 10^{-10}$$

Como el valor de 9×10^{-10} para Q_{sp} es *menor que* el de K_{sp} de $7,1 \times 10^{-9}$, llegamos a la conclusión que el $PbI_2(s)$ *no* precipitará.

Ejemplo práctico A: Se añaden tres gotas de KI 0,20 M a 100,0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0,010 M. ¿Se formará un precipitado de ioduro de plata?

Ejemplo práctico B: En el Ejemplo 19.5 vimos que un volumen de tres gotas de KI 0,20 M no es suficiente para producir la precipitación en 100,0 mL de $Pb(NO_3)_2$ 0,010 M. ¿Cuántas gotas son necesarias, como mínimo, para producir el primer precipitado?

Se considera que la precipitación de un soluto es completa solamente si la cantidad que permanece en disolución es muy pequeña. En la mayor parte de las aplicaciones, una regla útil es que la precipitación es completa si ha precipitado el 99,9 % o más de un ion determinado, quedando menos del 0,1 % del ion en disolución. En el Ejemplo 19.6 calcularemos la concentración de Mg^{2+} que permanece en una disolución en la que ha precipitado $Mg(OH)_2(s)$. Compararemos esta concentración remanente de $[Mg^{2+}]$ con la concentración inicial de $[Mg^{2+}]$, para determinar si la precipitación ha sido completa.

EJEMPLO 19.6

▶ Un método para mantener constante el pH durante la precipitación es llevar a cabo la precipitación en una disolución reguladora.

Determinación de la precipitación total. En un proceso comercial en el que se obtiene magnesio a partir del agua de mar, la primera etapa implica la precipitación de Mg^{2+} como $Mg(OH)_2(s)$. La concentración del ion magnesio en el agua de mar es aproximadamente 0,059 M. Si se trata una muestra de agua de mar de forma que su $[OH^-]$ se mantiene a $2,0 \times 10^{-3}$ M, **(a)** ¿cuál será la $[Mg^{2+}]$ que permanece en la disolución cuando termina la precipitación, ($K_{sp} = 1,8 \times 10^{-11}$)? **(b)** ¿Podemos decir que la precipitación de $Mg(OH)_2(s)$ es completa en estas condiciones?

Solución

(a) No hay duda de que la precipitación se producirá, porque el producto iónico, $Q_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}059)(2{,}0 \times 10^{-3})^2 = 2{,}4 \times 10^{-7}$, supera a K_{sp}. La precipitación de $Mg(OH)_2$ continuará mientras que el producto iónico supere a K_{sp}, pero terminará cuando iguale a K_{sp}. En el momento en que el producto iónico iguala a

K_{sp}, cualquiera que sea el valor de $[Mg^{2+}]$, es la concentración que permanece en la disolución.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = [Mg^{2+}](2,0 \times 10^{-3})^2 = 1,8 \times 10^{-11} = K_{sp}$$

$$[Mg^{2+}]_{remanente} = \frac{1,8 \times 10^{-11}}{(2,0 \times 10^{-3})^2} = 4,5 \times 10^{-6}\ M$$

(b) En el agua de mar, $[Mg^{2+}]$ se reduce de 0,059 M a $4,5 \times 10^{-6}$ M como resultado de la reacción de precipitación. Expresado como porcentaje,

$$\%\ [Mg^{2+}]_{remanente} = \frac{4,5 \times 10^{-6}\ M}{0,059\ M} \times 100\% = 0,0076\%$$

Como queda menos del 0,1 % de Mg^{2+}, concluimos que la precipitación es prácticamente completa.

Ejemplo práctico A: Una concentración frecuente de Ca^{2+} en el agua de mar es 0,010 M. ¿Se producirá la precipitación completa de $Ca(OH)_2$ en una muestra de agua del mar en la que $[OH^-]$ se mantiene a 0,040 M?

Ejemplo práctico B: ¿Qué valor de $[OH^-]$ debe mantenerse en una disolución, si después de la precipitación de Mg^{2+} como $Mg(OH)_2(s)$, la concentración de Mg^{2+} restante se encuentra en un nivel de 1 μg de Mg^{2+}/L?



¿Está preguntándose ...?

¿Qué condiciones favorecen la precipitación total?

Los factores clave para determinar si en una precipitación, el ion de interés está prácticamente eliminado de la disolución, son (1) el valor de K_{sp}, (2) la concentración inicial del ion y (3) la concentración del ion común. En general, la precipitación completa está favorecida por

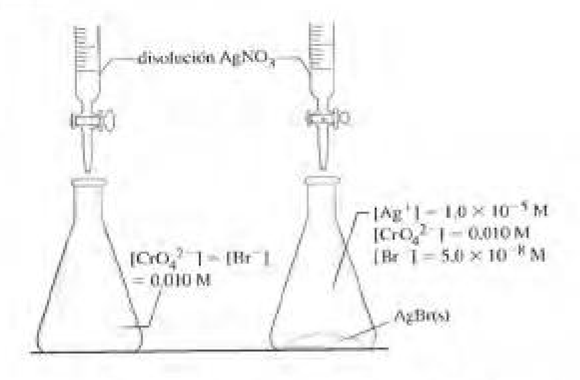
- *un valor muy pequeño de K_{sp}.* (La concentración del ion clave que permanece en disolución será muy pequeña.)
- *una concentración alta del ion clave.* (La concentración del ion clave que permanece en disolución será sólo una pequeña fracción de la inicial.)
- *una concentración de ion común mucho mayor que la del ion clave.* (La concentración del ion común permanecerá casi constante durante la precipitación.)

19.6 Precipitación fraccionada

Si se añade un gran exceso de $AgNO_3(s)$ a una disolución que contiene los iones CrO_4^{2-} y Br^-, se obtiene una mezcla de precipitados de $Ag_2CrO_4(s)$ y $AgBr(s)$. Sin embargo, hay una forma de añadir $AgNO_3$ que hará que precipite $AgBr(s)$ pero dejará el CrO_4^{2-} en disolución.

La **precipitación fraccionada** es una técnica en la que dos o más iones en disolución, todos ellos capaces de precipitar con un reactivo común, se separan mediante ese reactivo: *un ion precipita mientras que el otro o los otros permanecen en disolución.* La condición principal para una buena precipitación fraccionada es que haya una diferencia significativa en las solubilidades de las sustancias que se van a separar. (Normalmente esto significa una diferencia significativa en sus valores de K_{sp}.) La clave de esta técnica es la adición lenta (por ejemplo con una bureta) de una disolución concentrada del reactivo precipitante a la disolución donde debe producirse la precipitación (*véase* la Figura 19.4).

▶ La precipitación fraccionada también se denomina *precipitación selectiva.*



▲ FIGURA 19.4
Precipitación fraccionada—Ilustración del Ejemplo 19.7
(a) Se añade lentamente $AgNO_3$(aq) a una disolución que es 0,010 M en Br^- y 0,010 M en CrO_4^{2-}.
(b) Prácticamente todo el Br^- ha precipitado como AgBr(s) amarillo pálido, con $[Br^-]$ en la disolución = $5{,}0 \times 10^{-8}$ M. El precipitado pardo-rojizo de Ag_2CrO_4(s) va a empezar a precipitar.

En el Ejemplo 19.7 se considera la separación del CrO_4^{2-}(aq) y Br^-(aq) mediante la utilización de Ag^+(aq).

EJEMPLO 19.7

Separación de iones por precipitación fraccionada. Se añade lentamente $AgNO_3$(aq) a una disolución que tiene $[CrO_4^{2-}] = 0{,}010$ M y $[Br^-] = 0{,}010$ M.

(a) Demuestre que el AgBr(s) precipitará antes que el Ag_2CrO_4(s).

(b) Cuando empieza a precipitar el Ag_2CrO_4(s), ¿cuál es la $[Br^-]$ que queda en la disolución?

(c) ¿Es factible la separación completa de Br^-(aq) y CrO_4^{2-}(aq) por precipitación fraccionada?

Solución

Los datos necesarios son las ecuaciones del equilibrio de solubilidad y los valores de K_{sp} del Ag_2CrO_4 y AgBr.

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-12}$$
$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}0 \times 10^{-13}$$

(a) Los valores de $[Ag^+]$ necesarios para empezar la precipitación son

$$\text{ppdo de AgBr:} \quad Q_{sp} = [Ag^+][Br^-] = [Ag^+](0{,}010) = 5{,}0 \times 10^{-13} = K_{sp}$$
$$[Ag^+] = 5{,}0 \times 10^{-11}\ \text{M}$$
$$\text{ppdo de } Ag_2CrO_4\text{:}\ Q_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2(0{,}010) = 1{,}1 \times 10^{-12} = K_{sp}$$
$$[Ag^+]^2 = 1{,}1 \times 10^{-10} \quad \text{y} \quad [Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Como la $[Ag^+]$ necesaria para empezar la precipitación del AgBr(s) es mucho menor que la correspondiente al Ag_2CrO_4(s), el AgBr(s) precipita primero. Mientras que se está formando el AgBr(s), la concentración de ion plata sólo puede aproximarse lentamente al valor necesario para la precipitación del Ag_2CrO_4(s).

(b) Mientras precipita el AgBr(s), la $[Br^-]$ disminuye gradualmente; esto permite aumentarla $[Ag^+]$. Cuando $[Ag^+]$ llega a $1{,}0 \times 10^{-5}$ M, empieza la precipitación del Ag_2CrO_4(s). Para determinar $[Br^-]$ en el momento en que $[Ag^+] = 1{,}0 \times 10^{-5}$ M, utilizamos K_{sp} del AgBr y obtenemos $[Br^-]$.

$$K_{sp} = [Ag^+][Br^-] = (1{,}0 \times 10^{-5})[Br^-] = 5{,}0 \times 10^{-13}$$
$$[Br^-] = \frac{5{,}0 \times 10^{-13}}{1{,}0 \times 10^{-5}} = 5{,}0 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

(c) Antes de empezar a precipitar el $Ag_2CrO_4(s)$, la $[Br^-]$ habrá disminuido desde $1,0 \times 10^{-2}$ M a $5,0 \times 10^{-8}$ M. Prácticamente todo el Br^- habrá precipitado como AgBr(s), mientras que el CrO_4^{2-} permanece en disolución. La precipitación fraccionada es factible para separar mezclas de Br^- y CrO_4^{2-}.

Ejemplo práctico A: Se añade lentamente $AgNO_3(aq)$ a una disolución con $[Cl^-] = 0,115$ M y $[Br^-] = 0,264$ M. ¿Cuál es el porcentaje de Br^- que permanece sin precipitar en el momento en que el AgCl(s) empieza a precipitar?

AgCl: $K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$ AgBr: $K_{sp} = 5,0 \times 10^{-13}$

Ejemplo práctico B: Una disolución tiene $[Ba^{2+}] = [Sr^{2+}] = 0,10$ M. Utilice los datos del Apéndice D para elegir el mejor reactivo de precipitación para separar estos dos iones. ¿Cuál es la concentración del primer ion que precipita cuando empieza a precipitar el segundo ion?



¿Está preguntándose ...?

¿Cómo pudo realizarse la valoración que se ilustra en la Figura 19.4 y el Ejemplo 19.7?

En otras palabras, ¿cómo podemos detener la valoración justo cuando el $Ag_2CrO_4(s)$ empieza a precipitar? En la Figura 19.4, se sugiere una posibilidad, que es buscar un cambio de color en el precipitado del amarillo pálido (AgBr) al marrón rojizo (Ag_2CrO_4). Un método más eficaz es seguir la $[Ag^+]$ durante la valoración. La $[Ag^+]$ aumenta muy rápidamente entre el punto en el que el AgBr ha terminado de precipitar y el punto en el que el Ag_2CrO_4 está a punto de empezar. En el Capítulo 21 discutiremos un método electrométrico para determinar concentraciones muy bajas de iones.



▲ Leche de magnesia, una suspensión acuosa de $Mg(OH)_2$.

Animación sobre la disolución de $Mg(OH)_2$ por un ácido

19.7 Solubilidad y pH

El pH de una disolución puede afectar mucho a la solubilidad de una sal. Esto es especialmente acusado cuando el anión de la sal es la base conjugada de un ácido débil o la misma base OH^-. Un ejemplo interesante es el $Mg(OH)_2(s)$, muy insoluble, cuya suspensión en agua es un antiácido conocido como leche de magnesia. Los iones hidróxido procedentes del hidróxido de magnesio disuelto reaccionan con los iones hidronio (en el ácido del estómago) para formar agua.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \quad (19.2)$$

$$OH^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \quad (19.3)$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier se espera que la reacción (19.2) se desplace hacia la derecha, es decir, se disuelve más $Mg(OH)_2$ para reemplazar los iones OH^- eliminados por la reacción de neutralización (19.3). Podemos obtener la ecuación iónica neta multiplicando por dos la Ecuación (19.3) y sumando la Ecuación (19.2). Al mismo tiempo que hacemos esto, podemos aplicar el método de combinación de constantes de equilibrio que aprendimos en la Sección 16.3. El resultado que obtenemos es

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1,8 \times 10^{-11}$$

$$2\,OH^-(aq) + 2\,H_3O^+(aq) \rightleftharpoons 4\,H_2O(l) \qquad K' = 1/K_w^2 = 1,0 \times 10^{28}$$

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H_3O^+ \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) \quad (19.4)$$

$$K = K_{sp}/K_w^2 = 1,8 \times 10^{-11} \times 1,0 \times 10^{28} = 1,8 \times 10^{17}$$

El valor grande de K para la reacción (19.4) indica que la reacción se produce prácticamente por completo y que el $Mg(OH)_2$ es muy soluble en disoluciones ácidas.

Otros solutos poco solubles que tiene aniones básicos (como $ZnCO_3$, MgF_2 y CaC_2O_4) también se hacen más solubles en disoluciones *ácidas*. Para estos solutos podemos escribir las ecuaciones iónicas netas de los equilibrios de solubilidad y los valores correspondientes de K, basados en K_{sp} de los solutos y K_a de los ácidos conjugados de los aniones.

Aunque el $Mg(OH)_2$ es soluble en disolución ácida, no es soluble en disoluciones moderada o fuertemente básicas. En el Ejemplo 19.8 calculamos $[OH^-]$ en una disolución de la base débil NH_3 y después usamos el criterio de precipitación para ver si precipita el $Mg(OH)_2(s)$. En el Ejemplo 19.9, determinamos cómo ajustar $[OH^-]$ para evitar la precipitación del $Mg(OH)_2(s)$. Este ajuste se hace añadiendo NH_4^+ al $NH_3(aq)$, obteniendo de esta manera una disolución *reguladora*.

EJEMPLO 19.8

Formación de un precipitado en una disolución en la que también hay un equilibrio de ionización. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0,010 M en $MgCl_2$ y además 0,10 M en NH_3?

Solución

La clave aquí es comprender que $[OH^-]$ viene determinada por la ionización del $NH_3(aq)$.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Si utilizamos el esquema habitual, los valores en el equilibrio son $x = [NH_4^+] = [OH^-]$ y $[NH_3] = (0{,}10 - x) \approx 0{,}10$. A continuación obtenemos

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x \cdot x}{0{,}10} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1{,}8 \times 10^{-6} \qquad x = [OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}\,M$$

Ahora podemos plantear de nuevo la cuestión original: ¿precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución en la que $[Mg^{2+}] = 1{,}0 \times 10^{-2}$ M y $[OH^-] = 1{,}3 \times 10^{-3}$ M? Debemos comparar el producto iónico, Q_{sp}, con K_{sp}.

$$Q_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (1{,}0 \times 10^{-2})(1{,}3 \times 10^{-3})^2$$
$$= 1{,}7 \times 10^{-8} > K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

Debería producirse la precipitación.

Ejemplo práctico A: ¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0, 010 M en $MgCl_2(aq)$ y también 0,10 M en $NaC_2H_3O_2$? $K_{sp} = [Mg(OH)_2] = 1{,}8 \times 10^{-11}$; $K_a(HC_2H_3O_2) = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

(*Sugerencia*: ¿Cuál es la expresión de equilibrio que establece $[OH^-]$ en la disolución?)

Ejemplo práctico B: ¿Precipitará el $Fe(OH)_3$ en una disolución que es 0,013 M en iones Fe^{3+} en una disolución reguladora que es 0,150 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,250 M en $NaC_2H_3O_2$?

EJEMPLO 19.9

Control de la concentración de un ion para obtener o evitar la formación de un precipitado. ¿Qué valor de $[NH_4^+]$ debe mantenerse para impedir la precipitación del $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0,010 M en $MgCl_2$ y 0,10 M en NH_3?

Solución

El valor máximo del producto iónico, Q_{sp}, antes de empezar la precipitación es $1{,}8 \times 10^{-11}$, el valor de K_{sp} del $Mg(OH)_2$. Esto nos permite determinar la máxima concentración tolerable de OH^-.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (1{,}0 \times 10^{-2})[OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$$
$$[OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-9}$$
$$[OH^-] = 4{,}2 \times 10^{-5}\ M$$

A continuación vamos a determinar qué valor debe tener $[NH_4^+]$ en una disolución de NH_3 0,10 M para mantener $[OH^-] = 4{,}2 \times 10^{-5}$ M.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+](4{,}2 \times 10^{-5})}{0{,}10} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = \frac{0{,}10 \times 1{,}8 \times 10^{-5}}{4{,}2 \times 10^{-5}} = 0{,}043\ M$$

Para mantener la $[OH^-]$ a $4{,}2 \times 10^{-5}$ M *o menor*, y así, impedir la precipitación del $Mg(OH)_2(s)$, la $[NH_4^+]$ debería mantenerse en 0,043 M *o mayor*.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el valor mínimo de $[NH_4^+]$ que debe mantenerse para impedir la precipitación de $Mn(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0,0050 M en $MnCl_2$ y 0,025 M en NH_3? Para $Mn(OH)_2$, $K_{sp} = 1{,}9 \times 10^{-13}$.

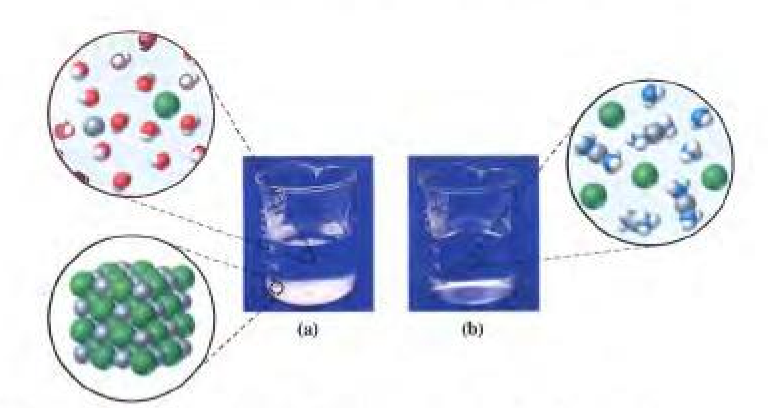
Ejemplo práctico B: ¿Cuál es la solubilidad molar del $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución que es 0,250 M en NH_3 y 0,100 M en NH_4Cl?

[*Sugerencia:* utilice la Ecuación (19.4).]

19.8 Equilibrios que implican iones complejos

Como se muestra en la Figura 19.5, cuando se añade $NH_3(aq)$ de concentración moderada a una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con AgCl(s) sin disolver, el sólido se disuelve. La clave de este proceso de disolución es que los iones Ag^+ del AgCl se combinan con moléculas de NH_3 para formar iones $[Ag(NH_3)_2]^+$, que junto con los iones Cl^- permanecen en disolución como el compuesto soluble $Ag(NH_3)_2Cl$.

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (19.5)$$



▲ **FIGURA 19.5 Formación de un ion complejo: disolución de AgCl(s) en NH_3(aq)**
(**a**) Una disolución saturada de cloruro de plata en contacto con exceso de AgCl(s).
(**b**) Cuando se añade NH_3(aq), se disuelve el exceso de AgCl(s) por la formación del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Un compuesto de coordinación

Catión complejo	Aniones
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	3 Cl^-

Ion central — Ligandos

El ion $[Ag(NH_3)_2]^+$ se denomina ion complejo y el compuesto $Ag(NH_3)_2Cl$ se denomina compuesto de coordinación. Un **ion complejo** es un anión o catión poliatómico compuesto por un ion metálico central al que se unen otros grupos (moléculas o iones) denominados *ligandos*. Los **compuestos de coordinación** son sustancias que contienen iones complejos. Para comprender la reacción (19.5) es útil considerar dos equilibrios simultáneos.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \tag{19.6}$$

$$Ag^+(aq) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) \tag{19.7}$$

El equilibrio de la reacción (19.7) está muy desplazado hacia la derecha, ya que $[Ag(NH_3)_2]^+$ es un ion complejo estable. La concentración de equilibrio de $Ag^+(aq)$ en (19.7) se mantiene tan baja que el producto iónico $[Ag^+][Cl^-]$ no alcanza el valor de K_{sp} y el AgCl permanece en disolución. Primero vamos a aplicar un razonamiento cualitativo de este tipo en el Ejemplo 19.10. A continuación podemos hacer algunos cálculos cuantitativos.



▲ **FIGURA 19.6**
Reprecipitación del AgCl(s)
Se añade $HNO_3(aq)$ como reactivo, a la disolución que contiene $[Ag(NH_3)_2]^+$ y Cl^-. El ion H_3O^+ del ácido reacciona con el $NH_3(aq)$ para formar $NH_4^+(aq)$. Esto modifica el equilibrio entre $[Ag(NH_3)_2]^+$, Ag^+, y NH_3. El ion complejo desaparece, $[Ag^+]$ aumenta rápidamente hasta que se supera K_{sp} del AgCl y se forma un precipitado.

EJEMPLO 19.10

Predicción de las reacciones que implican iones complejos. Indique lo que sucede cuando se añade ácido nítrico a una disolución de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ en $NH_3(aq)$.

Solución

El ácido nítrico neutraliza el NH_3 libre en disolución. Como el $HNO_3(aq)$ es un ácido fuerte, lo representamos completamente ionizado y escribimos sólo la ecuación iónica neta.

$$H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$$

Para sustituir el NH_3 libre perdido en esta neutralización, el equilibrio de la reacción (19.7) se desplaza hacia la *izquierda*. Como resultado, $[Ag^+]$ aumenta. Cuando $[Ag^+]$ aumenta hasta el punto en que el producto iónico $[Ag^+][Cl^-]$ supera a K_{sp}, precipita AgCl(s) (*véase* la Figura 19.6).

Ejemplo práctico A: El ion cobre (II) forma un hidróxido insoluble y el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Escriba las ecuaciones que representen la reacción esperada cuando **(a)** se mezclan $CuSO_4(aq)$ y NaOH(aq); **(b)** se añade un exceso de $NH_3(aq)$ al producto del apartado (a); y **(c)** se añade un exceso de $HNO_3(aq)$ al producto del apartado (b).

Ejemplo práctico B: El ion Zn(II) forma un hidróxido insoluble y los iones complejos $[Zn(OH)_4]^{2-}$ y $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Escriba cuatro ecuaciones que representen las reacciones de **(a)** $NH_3(aq)$ con $ZnSO_4(aq)$, seguido por **(b)** la adición de suficiente $HNO_3(aq)$ para acidificar el producto del apartado (a); **(c)** la adición de suficiente NaOH(aq) para hacer ligeramente básico el producto del apartado (b); **(d)** la adición de suficiente NaOH(aq) para hacer muy básico el producto del apartado (c).

Para describir la ionización de un ácido débil, utilizamos la constante de ionización K_a. Para un equilibrio de solubilidad utilizamos la constante del producto de solubilidad K_{sp}. La constante de equilibrio que se utiliza para los equilibrios que implican un ion complejo se denomina constante de formación. La **constante de formación, K_f**, de un ion complejo es la constante de equilibrio que describe la formación de un ion complejo a partir de un ion central y los grupos unidos a él. Para la reacción (19.7), la expresión de la constante de equilibrio es

$$K_f = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

La Tabla 19.2 muestra algunas constantes de formación, K_f.

Una característica que distingue K_f de la mayor parte de las constantes de equilibrio que hemos estado considerando es que los valores de K_f normalmente son *grandes*. Este hecho puede afectar a la forma con que realicemos algunos cálculos. A veces se encuentra que al trabajar con valores grandes de K_f es conveniente resolver el problema en dos etapas.

TABLA 19.2 Constantes de formación de iones complejos[a]

Ion complejo	Reacción de equilibrio[b]	K_f
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4{,}5 \times 10^{33}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1{,}1 \times 10^{13}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6\,CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[PbCl_3]^-$	$Pb^{2+} + 3\,Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_3]^-$	$2{,}4 \times 10^{1}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1{,}6 \times 10^{7}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	$5{,}6 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}7 \times 10^{13}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4{,}1 \times 10^{8}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	$4{,}6 \times 10^{17}$

[a] En el Apéndice D se encuentra una relación más extensa.
[b] Aquí se encuentran tabuladas las reacciones de formación *globales* y las correspondientes constantes de formación. En la Sección 25.7 se describe la formación de los iones complejos *por etapas* y se introducen las constantes de formación para las etapas individuales.

Se supone primero que la reacción directa se produce de forma completa; y en segundo lugar que se produce un pequeño cambio en la reacción inversa, que establece el equilibrio. Este método se ilustra en el Ejemplo 19.11.

EJEMPLO 19.11

Formación de un precipitado en una disolución que contiene iones complejos. Se disuelve una muestra de 0,10 mol de $AgNO_3$ en 1,00 L de NH_3 1,00 M. Si se añade 0,010 mol de NaCl a esta disolución, ¿precipitará el AgCl(s)?

Solución

Como el valor de K_f para $[Ag(NH_3)_2]^+$ es muy grande, vamos a empezar suponiendo que la siguiente reacción se produce inicialmente de forma completa, con el siguiente resultado.

	$Ag^+(aq)$	$+\ 2\,NH_3(aq)$	$\longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq)$
conc. iniciales, M:	0,10	1,00	
cambios, M:	−0,10	−0,20	+0,10
después de la reacción, M:	≈0	0,80	0,10

Por supuesto, la concentración de ion plata libre, no complejada, aunque es muy pequeña, es distinta de cero. Para determinar el valor de $[Ag^+]$, vamos a empezar con $[[Ag(NH_3)_2]^+]$ y $[NH_3]$ en disolución y establecemos $[Ag^+]$ en el equilibrio.

	Ag^+	$+\ 2\,NH_3$	$\rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$
conc. iniciales, M:		0,80	0,10
cambios, M:	$+x$	$+2x$	$-x$
conc. equil, M:	x	$0,80 + 2x$	$0,10 - x$

Al sustituir en la siguiente expresión, hacemos la suposición $x << 0,10$, que comprobaremos es adecuada.

$$\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0{,}10 - x}{x\,(0{,}80 + 2x)^2} \approx \frac{0{,}10}{x\,(0{,}80)^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

$$x = [Ag^+] = \frac{0{,}10}{(1{,}6 \times 10^7)(0{,}80)^2} = 9{,}8 \times 10^{-9}\ M$$

Finalmente, debemos comparar $Q_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ con K_{sp} para el AgCl (es decir, $1,8 \times 10^{-10}$). El valor de x que acabamos de calcular es $[Ag^+]$. Como la disolución contiene 0,010 mol NaCl/L, $[Cl^-] = 0,010\ M = 1,0 \times 10^{-2}\ M$, y

$$Q_{sp} = (9,8 \times 10^{-9})(1,0 \times 10^{-2}) = 9,8 \times 10^{-11} < 1,8 \times 10^{-10}$$

El AgCl no precipitará.

Ejemplo práctico A: ¿Precipitará el AgCl(s) si se añade 1,00 mL de NaCl 3,50 M a 1,50 L de disolución que es 0,100 M en $AgNO_3$ y 0,225 M en NH_3?

(*Sugerencia*: ¿qué valores tienen $[Ag^+]$ y $[Cl^-]$ inmediatamente después de añadir 1,00 mL de NaCl 3,50 M? Considere la dilución del NaCl(aq), pero suponga que el volumen total permanece en 1,50 L.)

Ejemplo práctico B: Se prepara una disolución que es 0,100 M en $Pb(NO_3)_2$ y 0,250 M en el anión etilendiaminatetraacético, $EDTA^{4-}$. El Pb^{2+} y el $EDTA^{4-}$ forman el ion complejo $[PbEDTA]^{2-}$. Si la disolución también es 0,10 M en I^-, ¿precipitará el $PbI_2(s)$? Para PbI_2, $K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9}$ y para $[PbEDTA]^{2-}$, $K_f = 2 \times 10^{18}$.

Del mismo modo que algunas reacciones de precipitación pueden controlarse utilizando una disolución reguladora (*véase* el Ejemplo 19.9), la precipitación de los iones complejos puede controlarse fijando la concentración de los agentes complejantes. Esto se ilustra con la precipitación del AgCl en el Ejemplo 19.12.

EJEMPLO 19.12

Control de la concentración para producir o evitar la precipitación en una disolución de iones complejos. ¿Cuál es la concentración *mínima* de NH_3 necesaria para *evitar* la precipitación de AgCl(s) en 1,00 L de una disolución que contiene 0,10 mol de $AgNO_3$ y 0,010 mol de NaCl?

Solución

La $[Cl^-]$ que se debe mantener en disolución es $1,0 \times 10^{-2}$ M. Si no se debe producir la precipitación, $[Ag^+][Cl^-] \leq K_{sp}$

$$[Ag^+](1,0 \times 10^{-2}) \leq K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10} \qquad [Ag^+] \leq 1,8 \times 10^{-8}\ M$$

Por tanto, la concentración máxima de Ag^+ *no complejada* permitida en la disolución es $1,8 \times 10^{-8}$ M. Esto significa que prácticamente toda la Ag^+ (0,10 mol/L) debe estar unida (complejada) formando el ion complejo, $[Ag(NH_3)_2]^+$. Necesitamos obtener $[NH_3]$ a partir de la siguiente expresión.

$$K_f = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1,0 \times 10^{-1}}{1,8 \times 10^{-8}[NH_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$

$$[NH_3]^2 = \frac{1,0 \times 10^{-1}}{1,8 \times 10^{-8} \times 1,6 \times 10^7} = 0,35 \qquad [NH_3] = 0,59\ M$$

La concentración que acabamos de calcular es la de NH_3 *libre, no complejado*. Considerando también 0,20 mol NH_3/L complejado en la disolución de $[Ag(NH_3)_2]^+$ 0,10 M, la concentración total de NH_3(aq) necesaria es

$$[NH_3]_{tot} = 0,59\ M + 0,20\ M = 0,79\ M$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es $[NH_3]_{total}$ necesaria para mantener el AgCl sin precipitar en una disolución que es 0,13 M en $AgNO_3$ y 0,0075 M en NaCl?

Ejemplo práctico B: ¿Qué concentración mínima de ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, debe haber en una disolución de $AgNO_3$(aq) 0,10 M de forma que no precipite AgCl(s) cuando la disolución es también 0,0010 M en Cl^-? Para AgCl, $K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$; para $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $K_f = 1,7 \times 10^{13}$.

En la Sección 19.8 se describió cualitativamente el aumento de solubilidad del AgCl en presencia de NH_3(aq). En el Ejemplo 19.13 se muestra cómo puede calcularse la solubilidad real del AgCl en NH_3(aq).

EJEMPLO 19.13

Determinación de la solubilidad de un soluto cuando se forman iones complejos. ¿Cuál es la solubilidad molar del AgCl en NH_3(aq) 0,100 M?

Solución

Como ya se ha visto, la Ecuación (19.5) describe el equilibrio de solubilidad.

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (19.5)$$

Vamos a basar nuestro cálculo en la constante de equilibrio K para la reacción (19.5), y vamos a considerar dos formas de obtener este valor. Un método consiste en obtener la Ecuación (19.5) como suma de las Ecuaciones (19.6) y (19.7) del comienzo de esta Sección. Obtenemos el valor de su K como producto de K_{sp} y K_f.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons \cancel{Ag^+(aq)} + Cl^-(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

$$\cancel{Ag^+(aq)} + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2^+](aq) \qquad K_f = 1{,}6 \times 10^7$$

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2^+](aq) + Cl^-(aq)$$

$$K = K_{sp} \times K_f = 1{,}8 \times 10^{-10} \times 1{,}6 \times 10^7 = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

▶ Este método es semejante al utilizado para obtener K de la reacción (19.4) a partir de las Ecuaciones (19.2) y (19.3) en la Sección 19.7.

En un segundo método, primero escribimos la expresión de la constante de equilibrio para la reacción (19.5), y después multiplicamos el numerador y denominador por $[Ag^+]$.

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+[Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-][Ag^+]}{[NH_3]^2[Ag^+]} = K_f \times K_{sp} = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

▶ Este método es semejante al utilizado para obtener K_a para el ion amonio a partir de K_b para el amoníaco y el producto iónico del agua, K_w en la Sección 17.7.

La expresión en rojo es K_f para el $[Ag(NH_3)_2]^+$ y la azul es K_{sp} para el AgCl. El valor de K para la reacción (19.5) es el producto de las dos expresiones.

De acuerdo con la expresión (19.5), si se disuelven s mol AgCl/L (la solubilidad molar), las concentraciones de $[Ag(NH_3)_2]^+$ y Cl^- también son iguales a s.

	AgCl(s)	**+ 2 NH₃(aq)**	**⇌ [Ag(NH₃)₂]⁺(aq)**	**+ Cl⁻(aq)**
conc. iniciales, M:		0,100		
cambios, M:		$-2s$	$+s$	$+s$
conc. equil, M:		$(0{,}100 - 2s)$	s	s

$$K = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{s \cdot s}{(0{,}100 - 2s)^2} = \left(\frac{s}{0{,}100 - 2s}\right)^2 = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

Podemos resolver esta ecuación tomando la raíz cuadrada de los dos miembros de la igualdad.

$$\frac{s}{0{,}100 - 2s} = \sqrt{2{,}9 \times 10^{-3}} = 5{,}4 \times 10^{-2}$$

$$s = 5{,}4 \times 10^{-3} - 0{,}11s$$

$$1{,}11s = 5{,}4 \times 10^{-3}$$

$$s = 4{,}9 \times 10^{-3}$$

RECUERDE

que la solubilidad molar s, es en realidad la concentración *total* de plata en disolución: $[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2]^+]$. Solamente cuando K_f es grande y la concentración de los agentes complejantes es suficientemente alta, como sucede en este caso, podemos despreciar la concentración del ion metálico sin formar complejo. ▶

La solubilidad molar del AgCl(s) en NH_3(aq) 0,100 M es $4{,}9 \times 10^{-3}$ M.

Nota: la simplificación habitual, es decir, $(0{,}100 - 2s) \approx 0{,}100$, no habría sido adecuada en este cálculo. El valor de s que se habría obtenido sería $5{,}4 \times 10^{-3}$ M y $0{,}100 - (2 \times 0{,}0054) \neq 0{,}100$. Afortunadamente, la ecuación de segundo grado se resolvió fácilmente por una raíz cuadrada. Si no hubiera sido así, podríamos haber utilizado la fórmula cuadrática o el método de las aproximaciones sucesivas.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la solubilidad molar del $Fe(OH)_3$ en una disolución de $C_2O_4^{2-}$ 0,100 M? Para el $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $K_f = 2 \times 10^{20}$.

Ejemplo práctico B: *Sin hacer cálculos detallados*, demuestre que el orden *decreciente* de solubilidad en $NH_3(aq)$ 0,100 M debe ser AgCl > AgBr > AgI.



Simulación de análisis cualitativo

19.9 Análisis cualitativo de cationes

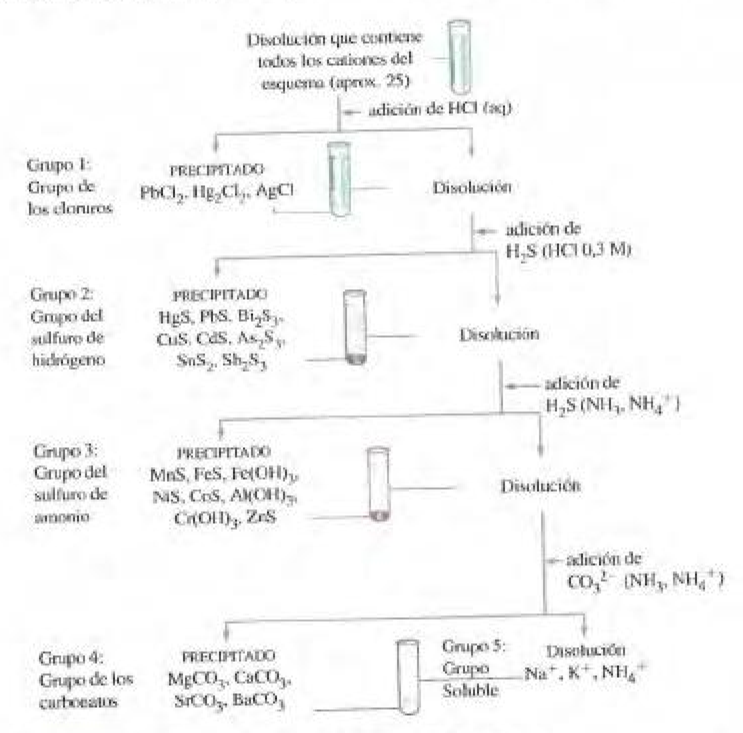
En el análisis *cualitativo* determinamos las sustancias que se encuentran en una mezcla pero *no* sus cantidades. Si el análisis tiene por objeto identificar los cationes presentes en una mezcla, se denomina **análisis cualitativo de cationes**. El análisis cualitativo de cationes no tiene hoy en día la importancia que tuvo en el pasado porque ahora la mayor parte de los análisis cualitativos y cuantitativos se hacen con instrumentos. Actualmente, su valor reside en las numerosas ilustraciones que proporciona de los equilibrios de precipitación (y disolución), equilibrios ácido-base, y reacciones de oxidación-reducción. En el laboratorio de química general, también ofrece la posibilidad de resolver un misterio, realizar un análisis cualitativo "desconocido".

► El ion Hg_2^{2+} está formado por un átomo Hg y un ion Hg^{2+} unidos mediante un enlace covalente.

En el esquema de la Figura 19.7, aproximadamente 25 cationes se dividen en cinco grupos dependiendo de las diferentes solubilidades de sus compuestos. Los primeros cationes que se separan son aquellos cuyos *cloruros* son insolubles, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, y Ag^+.



Actividad sobre compuestos iónicos



▲ FIGURA 19.7 **Esquema de un análisis cualitativo de cationes**
En el texto se describen algunos aspectos de este esquema. Una muestra que contiene los 25 cationes se separa en cinco grupos mediante los reactivos indicados.

El reactivo utilizado es HCl(aq). El resto de los cationes permanece en disolución porque sus cloruros son solubles. Después de eliminar el precipitado del grupo de los cloruros, la disolución se trata con H_2S en medio ácido. En estas condiciones precipita un grupo de sulfuros que se conoce como grupo del sulfuro de hidrógeno (sulfhídrico). A continuación, la disolución que contiene el resto de los cationes, se trata con H_2S en una disolución reguladora de amoníaco y ion amonio, obteniéndose una mezcla de hidróxidos y sulfuros insolubles.

Este grupo se denomina grupo del sulfuro de amonio. Los sulfuros de aluminio(III) y cromo(III) son inestables y reaccionan con agua para formar los hidróxidos.

Al tratar el filtrado del grupo del sulfuro de amonio con CO_3^{2-}, se obtiene un precipitado con el cuarto grupo que está formado por carbonatos de Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, y Ba^{2+}. Se denomina grupo de los carbonatos porque el reactivo precipitante es el anión carbonato en disolución acuosa. Al final de esta serie de precipitaciones, la disolución resultante contiene solamente Na^+, K^+, y NH_4^+ cuyas sales comunes son todas solubles en agua.

En esta sección discutiremos la química de los grupos de los cloruros y sulfuros. La química de los carbonatos metálicos se discutirá en el Capítulo 22.

Grupo 1 de cationes. Grupo de los cloruros

Si se forma un precipitado cuando se trata una disolución con HCl(aq), deben estar presentes uno o más de los siguientes cationes: Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+. Para establecer la presencia o ausencia de cada uno de estos cationes, el precipitado del grupo de los cloruros se separa por filtración y se somete a un análisis posterior.



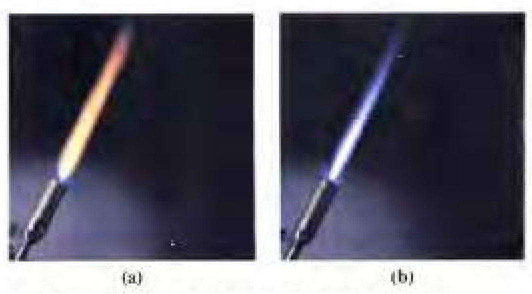
¿Está preguntándose ...?

¿Cómo comprobar la presencia de los cationes Na^+, K^+ y NH_4^+?

Los ensayos de precipitación son difíciles porque las sales de estos cationes presentan solubilidad casi universal. Los iones Na^+ y K^+ son más fácilmente detectables mediante un test a la llama. Cuando una disolución que contiene iones sodio se pone en contacto con una llama, se observa el color característico amarillo-naranja del espectro de emisión de los iones sodio. Para los iones potasio, el color es violeta pálido. Para detectar la presencia de NH_4^+, utilizamos la característica del ion amonio como ácido conjugado de la base débil amoníaco, que es volátil. Al calentar la disolución original (no la disolución final que contiene iones NH_4^+ añadidos según el esquema de precipitación fraccionada), con exceso de base fuerte, se producirá amoníaco.

$$NH_4^+(aq) + OH^- \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$$

El amoníaco se detecta por el olor característico y por su efecto sobre el color de un indicador ácido-base como el tornasol.



(a) (b)

▲ Colores a la llama de **(a)** sodio y **(b)** potasio.



(a) (b) (c)

▲ **FIGURA 19.8**
Precipitados del grupo de los cloruros
(a) Precipitación de grupo: una mezcla de $PbCl_2$ (blanco), Hg_2Cl_2 (blanco) y AgCl (blanco). **(b)** Test para el Hg_2^{2+}: una mezcla de Hg (negro) y $HgNH_2Cl$ (blanco). **(c)** Test para el Pb^{2+}: un precipitado amarillo de $PbCrO_4(s)$.

De los tres cloruros del precipitado, el $PbCl_2(s)$ es el más soluble; su constante K_{sp} es mucho mayor que las del AgCl y Hg_2Cl_2. Cuando el precipitado se lava con agua caliente, se disuelve suficiente cantidad de $PbCl_2$ como para permitir un análisis de Pb^{2+} en la disolución. Este análisis consiste en la formación de un precipitado de cromato de plomo, que es un compuesto de plomo menos soluble que el $PbCl_2$ (*véase* la Figura 19.8).

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

La parte del precipitado del grupo de cloruros que es insoluble en agua caliente se trata con $NH_3(aq)$ y suceden dos cosas. Una de ellas es que todo el AgCl(s) presente se disuelve y forma el ion complejo $[Ag(NH_3)_2^+]$, como se describe en la Ecuación (19.5).

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Al mismo tiempo, todo el $Hg_2Cl_2(s)$ presente sufre une reacción de *oxidación-reducción*. Uno de los productos de la reacción es mercurio negro finamente dividido. El color negro es frecuente en los metales finamente divididos.

$$Hg_2Cl_2(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow \underbrace{Hg(l) + HgNH_2Cl(s)}_{\text{gris oscuro}} + NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

La aparición de una mezcla gris oscuro de mercurio negro y $HgNH_2Cl$ [amidocloruro de mercurio(II)] blanco, es la confirmación del ion mercurio(I) en el análisis cualitativo (*véase* la Figura 19.8).

Cuando se acidifica la disolución de la reacción (19.5) con $HNO_3(aq)$, todos los iones plata presentes precipitan como AgCl(s). Esta reacción se describió en el Ejemplo 19.10 y se representa en la Figura 19.6.

Grupos 2 y 3 de cationes. Equilibrios que implican el sulfuro de hidrógeno.

En la Figura 19.7 se observa que el sulfuro de hidrógeno acuoso (ácido sulfhídrico) es el reactivo clave en el análisis de los grupos 2 y 3 de cationes. El H_2S en disolución acuosa es un *ácido diprótico débil*.

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq) \qquad K_{a_1} = 1{,}0 \times 10^{-7}$$
$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq) \qquad K_{a_2} = 1 \times 10^{-19}$$

El valor extremadamente pequeño de K_{a2} indica que el ion sulfuro es una base muy fuerte, como se puede ver por el valor de K_b para esta reacción de hidrólisis.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_b = K_w/K_{a_2}$$
$$= (1{,}0 \times 10^{-14})/(1 \times 10^{-19}) = 1 \times 10^5$$

La hidrólisis del S^{2-} se produce casi por completo, lo que significa que puede existir muy poco S^{2-} en disolución acuosa y que el ion sulfuro probablemente no es el agente precipitante de los sulfuros.

► El $H_2S(g)$ tiene un olor característico a huevos podridos, que se aprecia especialmente en las zonas volcánicas y cerca de fuentes termales con azufre. Puede producir náusea y dolores de cabeza con niveles de 10 ppm en el aire y puede producir parálisis o muerte con niveles de 100 ppm. El gas se detecta por su olor con niveles de 1 ppm aunque la exposición al gas pronto bloquea el sentido del olfato.

Una forma de describir la precipitación y disolución de los precipitados de sulfuro es limitar la discusión a disoluciones ácidas. Así podemos escribir una expresión de la constante de equilibrio en la que eliminamos los términos de concentración para HS^- y S^{2-}. Este método es razonable porque la mayor parte de las separaciones de sulfuros se llevan a cabo en disolución ácida.

Considere, (1) la ecuación del equilibrio de solubilidad para el PbS escrita de forma que refleje la hidrólisis del S^{2-}, (2) la ecuación correspondiente a la reacción inversa de la primera ionización del H_2S, y (3) la ecuación de la reacción inversa a la autoionización del agua. Podemos combinar estas tres ecuaciones en una ecuación neta que muestra la disolución del PbS(s) en disolución ácida. La constante de equilibrio para esta ecuación neta generalmente se denomina K_{spa}*.

* *Véase* R. J. Myers, J. Chem. Educ. **63**, 687 (1986).

$$\begin{array}{llr}
(1) & PbS(s) + \cancel{H_2O(l)} \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + \cancel{HS^-(aq)} + \cancel{OH^-(aq)} & K_{sp} = 3 \times 10^{-28} \\
(2) & H_3O^+(aq) + \cancel{HS^-(aq)} \rightleftharpoons H_2S(aq) + H_2O(l) & 1/K_{a_1} = 1/1{,}0 \times 10^{-7} \\
(3) & H_3O^+(aq) + \cancel{OH^-(aq)} \rightleftharpoons \cancel{H_2O(l)} + H_2O(l) & 1/K_w = 1/1{,}0 \times 10^{-14}
\end{array}$$

$$\text{total: } PbS(s) + 2\,H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad K_{spa} = ?$$

$$K_{spa} = \frac{K_{sp}}{K_{a_1} \times K_w} = \frac{3 \times 10^{-28}}{(1{,}0 \times 10^{-7})(1{,}0 \times 10^{-14})} = 3 \times 10^{-7}$$

El $PbCl_2$ es suficientemente soluble para que haya iones Pb^{2+} procedentes del grupo 1 de cationes que permanecen en disolución en cantidad suficiente para precipitar de nuevo como PbS(s) en el grupo 2 de cationes. ▶

El Ejemplo 19.14 ilustra la utilización de la constante K_{spa} en el tipo de cálculos necesarios para clasificar los sulfuros en dos grupos diferentes para el análisis cualitativo. El Pb^{2+} está en el grupo 2 de cationes y el Fe^{2+} en el grupo 3, en el análisis cualitativo. Las condiciones del ejemplo son las que se utilizan generalmente.

RECUERDE ▶
que el valor de K_{spa} del FeS puede obtenerse a partir de K_{sp} del FeS (6×10^{-19}) por el método señalado anteriormente para el PbS.

EJEMPLO 19.14

Separación de iones metálicos por precipitación selectiva de sulfuros metálicos. Demuestre que el PbS(s) precipita y el FeS(s) no precipita en una disolución que es 0,010 M en Pb^{2+}, 0,010 M en Fe^{2+}, saturada en H_2S (0,10 M en H_2S) y que se mantiene con $[H_3O^+] = 0{,}30$ M. Para el PbS, $K_{spa} = 3 \times 10^{-7}$; para el FeS, $K_{spa} = 6 \times 10^2$.

Solución

Debemos determinar si para las condiciones establecidas, el equilibrio se desplaza en sentido directo o inverso en las reacciones del tipo

$$MS(s) + 2\,H_3O^+(aq) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + H_2S(aq) + 2\,H_2O(l) \tag{19.8}$$

donde M representa Pb o Fe. Podemos comparar en cada caso la expresión de Q_{spa} con el valor adecuado de K_{spa} para la reacción (19.8). Si $Q_{spa} > K_{spa}$, se produciría una reacción neta hacia la *izquierda*, lo que significa que MS(s) precipita. Si $Q_{spa} < K_{spa}$, se produciría una reacción hacia la *derecha*. Esto quiere decir que parte del sulfuro metálico se podría disolver realmente en la disolución y significa que con toda seguridad la precipitación no se producirá.

$$Q_{spa} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{0{,}010 \times 0{,}10}{(0{,}30)^2} = 1{,}1 \times 10^{-2}$$

Para el PbS: Q_{spa} de $1{,}1 \times 10^{-2} > K_{spa}$ de 3×10^{-7}. Es de esperar que se produzca la precipitación del PbS(s).

Para el FeS: Q_{spa} de $1{,}1 \times 10^{-2} < K_{spa}$ de 6×10^2. No se produce la precipitación del FeS(s).

Ejemplo práctico A: Demuestre que el $Ag_2S(s)$ $(K_{spa} = 6 \times 10^{-30})$ precipitaría y el FeS(s) $(K_{spa} = 6 \times 10^2)$ no precipitaría en una disolución que es 0,010 M en Ag^+ y 0,020 M en Fe^{2+} y que además está en las mismas condiciones que el Ejemplo 19.14.

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es el pH mínimo de una disolución 0,015 M en Fe^{2+} y saturada en H_2S (0,10M) en la que puede precipitar el FeS(s) $(K_{spa} = 6 \times 10^2)$?

Disolución de sulfuros metálicos

En el análisis cualitativo de cationes es necesario precipitar y volver a disolver los sulfuros. Vamos a examinar ahora varios métodos para disolver los sulfuros metálicos. Una forma de aumentar la solubilidad de un sulfuro es hacer que reaccione con un ácido, como indica la Ecuación (19.8). De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la solubilidad aumenta cuando la disolución se hace más ácida; el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Como resultado, algunos sulfuros insolubles en agua, como el FeS, se hacen solubles en disoluciones fuertemente ácidas. Otros como el PbS y HgS, no pueden disolverse en disoluciones ácidas porque sus valores de K_{sp} son demasiado bajos. En estos casos, $[H_3O^+]$ no es suficientemente grande como para forzar la reacción (19.8) hacia la derecha.

Atención a Caparazones, dientes y fósiles



▲ Un nautilus fosilizado, animal marino que forma su caparazón dividido en cámaras, por precipatación de carbonato cálcico.

Aunque la mayor parte de los minerales de la Tierra se han formado por enfriamiento del material fundido denominado magma, algunos se han producido por procesos de precipitación. Por ejemplo, el agua de mar caliente, está casi saturada en iones Ca^{2+} y HCO_3^- y puede producir el mineral *calcita* ($CaCO_3$) por precipitación:

$$Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Sin embargo, la precipitación química no es la principal fuente de los depósitos de caliza en el océano. La mayor parte de los depósitos de calcita y carbonatos afines se originan a partir de la precipitación biológica de minerales para la formación de los caparazones de algunos organismos. Estos organismos pueden extraer iones Ca^{2+} y HCO_3^- del agua de mar y concentrarlos en disolución en células especializadas. Después, los organismos producen cristales de $CaCO_3$ para formar caparazones donde viven.

Algunos organismos producen materiales más duros que los carbonatos y los utilizan para formar huesos y dientes. Los huesos humanos y el esmalte de los dientes, por ejemplo, están formados fundamentalmente por el mineral *hidroxiapatita*, $Ca_5(PO_4)_3OH$. La hidroxiapatita es algo soluble en disoluciones ácidas y esta característica está relacionada con la buena salud dental. Las bacterias en la boca

Otra forma de conseguir la disolución de los sulfuros metálicos es utilizar un ácido *oxidante* como el $HNO_3(aq)$. En este caso el ion sulfuro se oxida hasta el azufre elemental y el ion metálico libre aparece en disolución, como al disolver CuS(s).

$$3\,CuS(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) \qquad (19.9)$$

Para hacer más visibles los iones $Cu^{2+}(aq)$ (*véase* la Figura 19.9), se convierten en un ion complejo fuertemente coloreado $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$, mediante una reacción en la que las moléculas de NH_3 sustituyen a las moléculas de H_2O en un ion complejo.



▲ **FIGURA 19.9 Formación de un ion complejo: un test para el $Cu^{2+}(aq)$**
Cambio del color azul pálido de los iones complejos $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ en el $CuSO_4(aq)$ diluido. Cuando se añade $NH_3(aq)$ (etiquetado aquí como "hidróxido de amonio conc"), el color cambia a violeta oscuro, indicando la presencia de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (derecha). El color violeta oscuro se detecta a concentraciones mucho más bajas que el azul pálido; la formación de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es un test sensible a la presencia de Cu^{2+}.

producen ácidos a partir de los alimentos retenidos entre los dientes. Estos ácidos disuelven el esmalte de los dientes mediante reacciones como

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4\,H_3O^+(aq) \longrightarrow 5\,Ca^{2+}(aq) + 3\,HPO_4^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l)$$

La disolución del esmalte de los dientes se denomina *desmineralización*, y origina la formación de caries si no se controla. Afortunadamente, la eliminación de bacterias y partículas de alimentos mediante el cepillado de los dientes y la utilización del hilo dental son métodos eficaces para combatir el deterioro de los dientes.

Otro método consiste en alterar la composición del esmalte del diente para hacerlo más resistente al ataque de los ácidos. La *fluoroapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$ es menos soluble en los ácidos que la hidroxiapatita debido a que el F^- es una base más débil que el OH^-. El cepillado de los dientes con una pasta de dientes que contiene fluoruro establece un equilibrio competitivo que conduce a la conversión de parte de hidroxiapatita en fluoroapatita, un proceso denominado *remineralización*.

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + F^-(aq) \rightleftharpoons Ca_5(PO_4)_3F(s) + OH^-(aq) \qquad (19.10)$$

La fluoroapatita, además de ser menos soluble en los ácidos, forma cristales que se empaquetan de forma más compacta que los cristales de hidroxiapatita, haciendo su estructura menos porosa y más resistente a la penetración de las disoluciones ácidas.

Otra fuente de iones fluoruro para favorecer la reacción de remineralización (19.10), es la ingestión de agua. Algunas aguas minerales están fluoradas de forma natural, pero en la mayor parte de los casos el agua fluorada procede de la adición de un fluoruro soluble, suficiente para aumentar la concentración de F^- en el agua hasta 1 ppm.

La misma sustitución de OH^- por F^- descrita para combatir el deterioro de los dientes interviene en la fosilización de los huesos y en los depósitos naturales de hidroxiapatita. Los iones fluoruro en las aguas terrestres favorecen la reacción (19.10). Como resultado, los fosfatos, utilizados en la obtención de fósforo y fertilizantes fosforados, son una mezcla de $Ca_5(PO_4)_3OH$ y $Ca_5(PO_4)_3F$. Otra consecuencia es que los procesos industriales que utilizan mineral de fosfato como fuente de fósforo, producen invariablemente grandes cantidades de CaF_2 como subproducto no deseado. Los huesos antiguos descubiertos por los arqueólogos, están formados casi por completo por fluoroapatita. Los huesos fosilizados (remineralizados) mantienen la forma de los huesos originales, incluyendo fisuras, cortes y fracturas y así mantienen un registro de la vida del animal o persona original.

$$\underset{\text{azul pálido}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq)} + 4\,NH_3(aq) \longrightarrow \underset{\text{azul oscuro}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)} + 4\,H_2O(l)$$

Unos pocos sulfuros metálicos se disuelven en una disolución básica con una concentración alta de HS^-, igual que los óxidos ácidos se disuelven en disoluciones con una concentración alta de OH^-. Esta propiedad se utiliza en la separación de los ocho sulfuros del grupo 2 de cationes, el grupo del sulfuro de hidrógeno, en dos subgrupos. El subgrupo que contiene HgS, PbS, CuS, CdS, y Bi_2S_3 permanece sin disolverse después del tratamiento con disolución alcalina en exceso de HS^-, pero el As_2S_3, SnS_2, y Sb_2S_3 se disuelven.

Resumen

El equilibrio entre un compuesto iónico poco soluble y sus iones en disolución se expresa mediante la constante del producto de solubilidad, K_{sp}. Aunque K_{sp} y la solubilidad molar no son iguales, están relacionadas entre sí, de manera que es posible calcular una a partir de otra. La solubilidad de un compuesto poco soluble se reduce apreciablemente en una disolución que contiene un ion común con el equilibrio de solubilidad, un ion común.

La comparación entre el producto iónico (cociente de reacción) Q_{sp} con K_{sp} proporciona un criterio para la precipitación: si $Q_{sp} > K_{sp}$, se produce la precipitación; si $Q_{sp} < K_{sp}$, la disolución es no saturada. La comparación de los valores de K_{sp} es un factor determinante de la posibilidad de realizar una precipitación fraccionada. En este proceso se elimina un tipo de ion por precipitación, mientras que los demás permanecen en disolución. A veces, debido a que se producen simultáneamente varios equilibrios ácido-base, la precipitación selectiva o la disolución de los solutos iónicos depende del pH.

La formación de un ion complejo es un proceso de equilibrio con una constante de equilibrio denominada constante de formación, K_f. En general, si la constante de formación de un ion complejo es grande, la concentración del ion metálico sin complejar, en equilibrio con el complejo es muy pequeña. La formación de un ion complejo puede hacer que algunos materiales insolubles sean bastante solubles en disoluciones acuosas adecuadas, como el AgCl(s) en NH_3(aq).

Las reacciones de precipitación, ácido-base, oxidación-reducción y de formación de iones complejos se utilizan mucho en el análisis cualitativo de cationes. Estos análisis pueden proporcionar un medio rápido para determinar la presencia o ausencia de algunos cationes en un material desconocido.

Ejemplo de recapitulación

La cal (cal viva), CaO, se obtiene a partir de la descomposición a temperatura elevada de piedra caliza ($CaCO_3$). La cal viva es la fuente más barata de sustancias básicas, pero es insoluble en agua. Sin embargo, reacciona con agua para producir $Ca(OH)_2$ (cal apagada). Desgraciadamente, el $Ca(OH)_2$ tiene una solubilidad limitada, de manera que no puede utilizarse para preparar disoluciones acuosas de pH elevado.

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \quad K_{sp} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$

Por otra parte, cuando el $Ca(OH)_2(s)$ reacciona con un carbonato *soluble*, como el $Na_2CO_3(aq)$, la disolución que se obtiene tiene un pH mucho más alto. En la reacción (19.11) el equilibrio se desplaza hacia la derecha porque el $CaCO_3$ es mucho menos soluble que el $Ca(OH)_2$.

$$Ca(OH)_2(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + 2\,OH^-(aq) \qquad (19.11)$$

Suponga una concentración inicial $[CO_3^{2-}] = 1{,}0$ M en la reacción (19.11), y demuestre que el pH de equilibrio debe ser sin lugar a dudas más alto que en la disolución saturada de $Ca(OH)_2(aq)$.

1. *Calcule el pH de la disolución saturada de $Ca(OH)_2(aq)$.* Escriba la expresión de K_{sp} para el $Ca(OH)_2$. Sea s la solubilidad molar y $[OH^-] = 2s$.

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3 = 5{,}5 \times 10^{-6}$$
$$s = (5{,}5 \times 10^{-6}/4)^{1/3} = 0{,}011\text{ M}$$
$$[OH^-] = 2s = 0{,}022\text{ M} \quad pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}022$$
$$pOH = 1{,}66 \quad pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - 1{,}66 = 12{,}34$$

2. *Determine el valor de K_c para la reacción (19.11).* Combine las ecuaciones del equilibrio de solubilidad para el $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ para obtener la reacción (19.11) como ecuación iónica neta. Combine los valores de K_{sp} del $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$ en la forma adecuada para obtener la K_c neta.

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 5{,}5 \times 10^{-6}$$
$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) \qquad K = 1/K_{sp} = 1/(2{,}8 \times 10^{-9})$$
$$Ca(OH)_2(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + 2\,OH^-(aq) \qquad K = 5{,}5 \times 10^{-6}/2{,}8 \times 10^{-9} = 2{,}0 \times 10^3$$

3. *Calcule el pH de equilibrio en la reacción (19.11).* Comience con $[CO_3^{2-}] = 1{,}0$ M, y continúe de la forma acostumbrada.

	$Ca(OH)_2(s)$ +	$CO_3^{2-}(aq)$	$\rightleftharpoons CaCO_3(s)$ +	$2\,OH^-(aq)$
concs. iniciales, M:		1,0		≈0
cambios, M:		$-x$		$+2x$
concs. de equil., M:		$1{,}0 - x$		$2x$

$$K = \frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{(2x)^2}{(1{,}0 - x)} = 2{,}0 \times 10^3$$

La simplificación habitual de suponer que x es pequeño comparado con 1,0 no es eficaz aquí. El valor de K es *grande* y el equilibrio se desplazará mucho a la derecha. El valor de x probablemente es más próximo a 1,0 que a cero. Resuelva la ecuación de segundo grado $4x^2 + (2{,}0 \times 10^3)x - (2{,}0 \times 10^3) = 0$. La solución a esta ecuación es $x = 0{,}998 \approx 1$. La concentración de ion hidróxido es $[OH^-] = 2x \approx 2$ M. El pOH de la disolución es $-\log 2 = -0{,}3$, y $pH = 14{,}00 - pOH = 14{,}00 - (-0{,}3) = 14{,}3$, mayor que el valor de 12,34 obtenido para el pH de la disolución saturada de $Ca(OH)_2(aq)$. La reacción (19.11) proporciona una disolución con casi 100 veces más iones OH^- de los que contiene una disolución saturada de $Ca(OH)_2$.

Términos clave

análisis cualitativo de cationes (19.9)
compuesto de coordinación (19.8)
constante de formación, K_f (19.8)
constante del producto de solubilidad, K_{sp} (19.1)
efecto salino (19.4)
ion complejo (19.8)
pares iónicos (19.4)
precipitación fraccionada (19.6)
producto iónico, Q_{sp} (19.5)

Cuestiones de repaso

1. Defina con sus propias palabras los siguientes términos o símbolos: **(a)** K_{sp}; **(b)** K_f; **(c)** Q_{sp}; **(d)** ion complejo.
2. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, métodos o fenómenos: **(a)** efecto del ion común en el equilibrio de solubilidad; **(b)** precipitación fraccionada; **(c)** formación del par iónico; **(d)** análisis cualitativo de cationes.
3. Explique la diferencia importante entre cada par de términos: **(a)** solubilidad y constante del producto de solubilidad; **(b)** efecto del ion común y efecto salino; **(c)** par iónico y producto iónico.
4. Escriba las expresiones de K_{sp} para los siguientes equilibrios. Por ejemplo, para la reacción $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$, $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$.
   (a) $Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$
   (b) $Ra(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ra^{2+}(aq) + 2\,IO_3^-(aq)$
   (c) $Ni_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Ni^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$
   (d) $PuO_2CO_3(s) \rightleftharpoons PuO_2^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$
5. Escriba las ecuaciones del equilibrio de solubilidad correspondientes a las siguientes expresiones de K_{sp}. Por ejemplo, $K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$ representa $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.
   (a) $K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3$
   (b) $K_{sp} = [BiO^+][OH^-]$
   (c) $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][I^-]^2$
   (d) $K_{sp} = [Pb^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2$
6. Los siguientes valores de K_{sp} se han tomado de un manual de datos. Escriba la expresión del producto de solubilidad correspondiente en cada caso. Por ejemplo, $K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}8 \times 10^{-10}$
   (a) $K_{sp}(CrF_3) = 6{,}6 \times 10^{-11}$
   (b) $K_{sp}[Au_2(C_2O_4)_3] = 1 \times 10^{-10}$
   (c) $K_{sp}[Cd_3(PO_4)_2] = 2{,}1 \times 10^{-33}$
   (d) $K_{sp}(SrF_2) = 2{,}5 \times 10^{-9}$
7. Calcule la solubilidad en disolución acuosa, en moles por litro, para cada uno de los siguientes compuestos.

(a) $BaCrO_4$, $K_{sp} = 1,2 \times 10^{-10}$
(b) $PbBr_2$, $K_{sp} = 4,0 \times 10^{-5}$
(c) CeF_3, $K_{sp} = 8 \times 10^{-16}$
(d) $Mg_3(AsO_4)_2$, $K_{sp} = 2,1 \times 10^{-20}$

8. Se han tomado de un manual los siguientes datos de solubilidad en disolución acuosa, expresada en molaridades: **(a)** $CsMnO_4$, $3,8 \times 10^{-3}$ M; **(b)** $Pb(ClO_2)_2$, $2,8 \times 10^{-3}$ M; **(c)** $In(IO_3)_3$, $1,0 \times 10^{-3}$ M. ¿Cuáles son los valores de K_{sp} de estos solutos?

9. Se satura agua pura con PbI_2 que es poco soluble. En relación a la concentración de iones plomo en la disolución, ¿cuál de las siguientes proposiciones es correcta y qué es incorrecto en las otras? **(a)** $[Pb^{2+}] = [I^-]$; **(b)** $[Pb^{2+}] = K_{sp}$ de PbI_2; **(c)** $[Pb^{2+}] = \sqrt{K_{sp}}$ de PbI_2; **(d)** $[Pb^{2+}] = 0,5[I^-]$.

10. Calcule la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ ($K_{sp} = 1,8 \times 10^{-11}$) en **(a)** agua pura; **(b)** $MgCl_2$ 0,0862 M; **(c)** KOH(aq) 0,0355 M

11. ¿Cómo espera que afecte la presencia de cada uno de los siguientes solutos a la solubilidad molar del $CaCO_3$ en agua: **(a)** Na_2CO_3; **(b)** HCl; **(c)** $NaHSO_4$? Justifique su respuesta.

12. Indique si debería formarse un precipitado en una disolución con las concentraciones de iones siguientes:
(a) $[Mg^{2+}] = 0,0037$ M, $[CO_3^{2-}] = 0,0068$ M
K_{sp} de $MgCO_3 = 3,5 \times 10^{-8}$
(b) $[Ag^+] = 0,018$ M, $[SO_4^{2-}] = 0,0062$ M
K_{sp} de $Ag_2SO_4 = 1,4 \times 10^{-5}$
(c) $[Cr^{3+}] = 0,038$ M, pH = 3,20
K_{sp} de $Cr(OH)_3 = 6,3 \times 10^{-31}$

13. Una disolución que es 0,103 M en $CaCl_2$ se hace también 0,750 M en K_2SO_4. ¿Qué porcentaje de Ca^{2+} queda *sin precipitar*? ¿Diría que ha precipitado por completo? Suponga que $[SO_4^{2-}]$ permanece constante a 0,750 M. La K_{sp} de 0,750 M. K_{sp} de $CaSO_4 = 9,1 \times 10^{-6}$

14. Se añade lentamente KI(aq) a una disolución con $[Pb^{2+}] = [Ag^+] = 0,10$ M. Para PbI_2, $K_{sp} = 7,1 \times 10^{-9}$ para AgI, $K_{sp} = 8,5 \times 10^{-17}$
(a) ¿Qué precipitado se formará primero, PbI_2 o AgI?
(b) ¿Qué valor debe tener $[I^-]$ para que el *segundo* catión empiece a precipitar?
(c) ¿Qué concentración del primer catión queda en la disolución sin precipitar, cuando empieza a precipitar el segundo catión?
(d) ¿Se pueden separar de modo eficaz Pb^{2+}(aq) y Ag^+(aq) por precipitación fraccionada de sus ioduros?

15. ¿En cuál de las siguientes disoluciones espera que sea más soluble el $Mg(OH)_2$(s): NaOH(aq), Na_2CO_3(aq), o NH_4Cl(aq)? Justifique su elección.

16. Complete y ajuste las siguientes ecuaciones. Si no se produce reacción, indíquelo.
(a) $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Br^-(aq) \longrightarrow$
(b) $Cu^{2+}(aq) + NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow$
(c) $Fe^{2+}(aq) + H_2S$ (aq, en HCl 0,3 M) $\longrightarrow$
(d) $Cu(OH)_2(s) + NH_3(aq) \longrightarrow$
(e) $Fe^{3+}(aq) + NH_3(aq) + H_2O(l) \longrightarrow$
(f) $Ag_2SO_4(s) + NH_3(aq) \longrightarrow$
(g) $CaSO_3(s) + H_3O^+(aq) \longrightarrow$

17. El $Cu(OH)_2$ es insoluble en agua pero reacciona para disolverse en cada una de las siguientes disoluciones: HCl(aq), NH_3(aq), y HNO_3(aq). Escriba las ecuaciones iónicas netas para estas reacciones.

18. Los iones Cu^{2+} y Ag^+ se encuentran en la misma disolución acuosa. ¿Cuál de los siguientes reactivos será más eficaz en la separación de estos iones precipitando uno y dejando el otro en disolución: $(NH_4)_2CO_3$(aq), HCl(aq), o NaOH(aq)? Justifique su elección.

19. Los iones Mg^{2+} y Cu^{2+} se encuentran en la misma disolución acuosa. ¿Cuál de los siguientes reactivos será más eficaz en la separación de estos iones precipitando uno y dejando el otro en disolución: NaOH(aq), HCl(aq), o NH_3(aq)? Justifique su elección.

20. ¿Precipitará el $Al(OH)_3$(s) en una disolución reguladora que es 0,45 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,35 M en $NaC_2H_3O_2$ y también 0,275 M en Al^{3+}(aq)? Para $Al(OH)_3$, $K_{sp} = 1,3 \times 10^{-33}$; Para $HC_2H_3O_2$, $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

21. ¿Precipitará el AgI(s) en una disolución con $[[Ag(CN)_2]^-] = 0,012$ M, $[CN^-] = 1,05$ M, y $[I^-] = 2,0$ M? Para AgI, $K_{sp} = 8,5 \times 10^{-17}$; Para $[Ag(CN)_2]^-$, $K_f = 5,6 \times 10^{18}$.

22. Una disolución es 1,6 M en $[Ag(NH_3)_2]^+$ y 1,25 M en NH_3 *libre*. ¿Cuál es el máximo valor de $[Cl^-]$ que puede mantenerse en disolución sin que precipite AgCl(s)? Para AgCl, $K_{sp} = 1,8 \times 10^{-10}$; para $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_f = 1,6 \times 10^7$.

Ejercicios *(Utilice los datos de los Capítulos 17 y 19 y del Apéndice D, cuando sea necesario)*

K_{sp} y solubilidad

23. Clasifique los siguientes solutos en orden creciente de la solubilidad molar en agua: AgCN, $AgIO_3$, AgI, $AgNO_2$, Ag_2SO_4. Justifique su razonamiento.

24. ¿Cuál de las siguientes disoluciones saturadas espera que tenga el valor mayor de $[Mg^{2+}]$: **(a)** $MgCO_3$; **(b)** MgF_2; **(c)** $Mg_3(PO_4)_2$? Justifique su respuesta.

25. El agua potable fluorada contiene aproximadamente una parte por millón (ppm) de F^- ¿Es el CaF_2 suficientemente soluble en agua para ser utilizado como fuente de iones fluoruro para la fluoración del agua potable? Justifique su respuesta.
(*Sugerencia*: piense que 1 ppm significa 1 g de F^- por cada 10^6 g de disolución).

26. En el esquema del análisis cualitativo de cationes el Bi^{3+} se detecta por la aparición de un precipitado blanco de hidróxido de bismutilo, BiOOH(s):

$$BiOOH(s) \rightleftharpoons BiO^+(aq) + OH^-(aq) \quad K_{sp} = 4 \times 10^{-10}$$

Calcule el pH de una disolución acuosa saturada de BiOOH.

27. Una disolución está saturada con palmitato de magnesio [$Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$ un componente del cerco de las bañeras] a 50 °C. ¿Cuántos miligramos de palmitato de magnesio precipitarán en 965 mL de esta disolución cuando se enfría a 25 °C? Para el $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$, $K_{sp} = 4,8 \times 10^{-12}$ a 50 °C y $3,3 \times 10^{-12}$ a 25 °C.

28. Una muestra de 725 mL de una disolución acuosa saturada de oxalato de calcio, CaC_2O_4, a 95 °C se enfría a 13 °C. ¿Cuántos miligramos de oxalato de calcio precipitarán? Para el CaC_2O_4, $K_{sp} = 1,2 \times 10^{-8}$ a 95 °C y $2,7 \times 10^{-9}$ a 13 °C.

29. Una muestra de 25,00 mL de una disolución *saturada* y transparente, de PbI_2 necesita 13,3 mL de una determinada disolución de $AgNO_3(aq)$ para su valoración. ¿Cuál es la molaridad de esta disolución de $AgNO_3$?

$$I^-(PbI_2\text{ sat.}) + Ag^+(\text{a partir de } AgNO_3) \longrightarrow AgI(s)$$

30. Una muestra de 250 mL de disolución saturada de $CaC_2O_4(aq)$ necesita 4,8 mL de $KMnO_4(aq)$ 0,00134 M para su valoración en medio ácido. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el CaC_2O_4, obtenido con estos datos? En la reacción de valoración, el $C_2O_4^{2-}$ se oxida a CO_2 y el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}.

31. Para precipitar todo el Ag^+ presente en 338 mL de una disolución saturada de $AgBrO_3$ como $Ag_2S(s)$, se necesitan 30,4 mL de $H_2S(g)$ medidos a 23 °C y 748 mm Hg. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el $AgBrO_3$?

32. Se agita un exceso de $Ca(OH)_2(s)$ con agua para obtener una disolución saturada. Se toma una muestra de 50,00 mL de la disolución saturada transparente, y necesita 10,7 mL de HCl 0,1032 M para su valoración. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el $Ca(OH)_2$?

Efecto del ion común

33. Describa los efectos de las sales KI y $AgNO_3$ sobre la solubilidad del AgI en agua.

34. Describa el efecto de la sal KNO_3 sobre la solubilidad del AgI en agua, y explique por qué es diferente de los efectos observados en el Ejercicio 33.

35. Una disolución de Na_2SO_4 0,150 M que está saturada con Ag_2SO_4 tiene $[Ag^+] = 9,7 \times 10^{-3}$ M. ¿Cuál es el valor de K_{sp} para el Ag_2SO_4 obtenido a partir de estos datos?

36. Si una muestra de 100,0 mL de $Na_2SO_4(aq)$ 0,0025 M está saturada con $CaSO_4$, ¿cuántos gramos de $CaSO_4$ están presentes en la disolución?
(*Sugerencia*: ¿es válida la simplificación habitual?)

37. ¿Qué valor de $[Pb^{2+}]$ debe mantenerse en $Pb(NO_3)_2(aq)$ para que su solubilidad sea de $1,5 \times 10^{-4}$ mol PbI_2/L cuando se añade $PbI_2(s)$?

38. ¿Qué valor de $[I^-]$ debe mantenerse en KI(aq) para que su solubilidad sea de $1,5 \times 10^{-5}$ mol PbI_2/L cuando se añade $PbI_2(s)$?

39. ¿Puede disminuirse la solubilidad del Ag_2CrO_4 hasta $5,0 \times 10^{-8}$ mol Ag_2CrO_4/L utilizando CrO_4^{2-} como ion común? ¿y utilizando Ag^+? Justifique su respuesta.

40. Un manual de datos incluye los valores de K_{sp} $1,1 \times 10^{-10}$ para el $BaSO_4$ y $5,1 \times 10^{-9}$ para el $BaCO_3$. Cuando se añade una disolución 0,50 M de $Na_2CO_3(aq)$ a la disolución saturada de $BaSO_4(aq)$, se forma un precipitado de $BaCO_3(s)$. ¿Cómo justifica este hecho si el $BaCO_3$ tiene una K_{sp} mayor que la del $BaSO_4$?

41. Una determinada muestra de agua saturada con CaF_2 tiene un contenido de Ca^{2+} de 115 ppm (es decir, 115 g de Ca^{2+} por cada 10^6 g de la muestra de agua). ¿Cuál es el contenido de ion F^- del agua en partes por millón?

42. Suponiendo que para poder apreciar un precipitado a simple vista, debe pesar más de 1 mg. Si se añade 1,0 mL de NaCl(aq) 1,0 M a 100,0 mL de una disolución saturada y transparente de AgCl, ¿será capaz de ver el precipitado de AgCl(s) formado por efecto del ion común? Justifique su respuesta.

Criterios para la formación de un precipitado en disolución

43. ¿Precipitará el $MgF_2(s)$ si se añade una muestra de 22,5 mg de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a 325 mL de KF 0,035 M?

44. ¿Precipitará el $PbCl_2(s)$ al añadir 155 mL de KCl(aq) 0,016 M a 245 mL de $Pb(NO_3)_2(aq)$ 0,175 M?

45. En una disolución 0,0055 M en $Cd^{2+}(aq)$, ¿cuál es el pH mínimo al que se produce la precipitación de $Cd(OH)_2(s)$?

46. En una disolución 0,086 M en $Cr^{3+}(aq)$, ¿cuál es el pH mínimo al que se produce la precipitación de $Cr(OH)_3(s)$?

47. ¿Se producirá una precipitación en los siguientes casos?
(a) Se añade 0,10 mg de NaCl a 1,0 L de $AgNO_3(aq)$ 0,10 M
(b) Se añade una gota (0,05 mL) de KBr 0,10 M a 250 mL de una disolución saturada de AgCl.
(c) Se añade una gota (0,05 mL) de NaOH(aq) 0,0150 M a 3,0 L de una disolución que tiene 2,0 mg de Mg^{2+} por litro.

48. La electrólisis del $MgCl_2(aq)$ puede representarse por

$$Mg^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Se realiza la electrólisis de una muestra de 315 mL de $MgCl_2$ 0,185 M hasta que se recogen 0,652 L de $H_2(g)$ medidos a 22 °C y 752 mm Hg. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ al realizar la electrólisis hasta este punto?
(*Sugerencia*: observe que $[Mg^{2+}]$ permanece constante durante toda la electrólisis, pero $[OH^-]$ *aumenta*.)

49. Determine si pueden disolverse 1,50 g de $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico: $K_{a_1} = 5,2 \times 10^{-2}$, $K_{a_2} = 5,4 \times 10^{-5}$) en 0,200 L de $CaCl_2$ 0,150 M sin que se forme $CaC_2O_4(s)$ $(K_{sp} = 1,3 \times 10^{-9})$.

50. Se añaden 100,0 mL de una disolución saturada transparente de Ag_2SO_4 a 250,0 mL de una disolución saturada transparente de $PbCrO_4$. ¿Se formará algún precipitado?
(*Sugerencia*: tenga en cuenta las diluciones efectuadas ¿Cuáles son los posibles precipitados?)

Precipitación total

51. Cuando se añaden 200,0 mL de K_2CrO_4(aq) 0,350 M a 200,0 mL de $AgNO_3$(aq) 0,0100 M, ¿qué porcentaje de Ag^+ queda *sin precipitar*?

52. Se añaden 175 mL de $AgNO_3$ 0,0208 M a 250 mL de K_2CrO_4 0,0380 M. ¿Qué porcentaje de los iones Ag^+ originales permanecen en la disolución?

53. En una disolución con una concentración inicial $[Pb^{2+}]$ = 0,065 M, si se mantiene constante un valor de $[Cl^-]$ = 0,100 M, ¿qué porcentaje de Pb^{2+} permanecerá en disolución después de la precipitación del $PbCl_2$(s)? ¿Qué valor de $[Cl^-]$ debería mantenerse para asegurar que sólo queda sin precipitar el 1,0 % del Pb^{2+}?

54. Los antiguos romanos añadían sulfato de calcio al vino para aclararlo y eliminar el plomo disuelto. ¿Cuál es el máximo valor de $[Pb^{2+}]$ que puede permanecer en el vino al que se ha añadido sulfato cálcico?

Precipitación fraccionada

55. Explique por qué en la precipitación fraccionada descrita en el Ejemplo 19.7 no fue necesario especificar la concentración del $AgNO_3$(aq) utilizado.

56. ¿Cuál de las siguientes disoluciones puede utilizarse para separar los cationes en una disolución acuosa en la que $[Ba^{2+}] = [Ca^{2+}]$ = 0,050 M: NaCl(aq) 0,10 M, Na_2SO_4(aq) 0,05 M , NaOH(aq) 0,001 M, o Na_2CO_3(aq) 0,50 M? Justifique la respuesta.

57. Una disolución es 0,010 M en CrO_4^{2-} y en SO_4^{2-}, simultaneamente. A esta disolución se le añade lentamente $Pb(NO)_3$(aq) 0,50 M.

(a) ¿Cuál es el primer anión que precipita en la disolución?

(b) ¿Cuál es el valor de $[Pb^{2+}]$ en el momento en que el segundo anión empieza a precipitar?

(c) ¿Se separan los dos aniones de forma efectiva por esta precipitación fraccionada?

58. Se añade lentamente $AgNO_3$(aq) a una disolución 0,250 M en NaCl y 0,0022 M en KBr.

(a) ¿Qué anión precipitará primero, Cl^- o Br^-?

(b) ¿Cuál es el valor de $[Ag^+]$ en el momento en el que el segundo anión empieza a precipitar?

(c) ¿Se pueden separar por completo el Cl^- y Br^- mediante esta precipitación fraccionada?

Solubilidad y pH

59. ¿Cuál o cuáles de los siguientes sólidos son probablemente más solubles en una disolución ácida que en agua pura: KCl, $MgCO_3$, FeS, $Ca(OH)_2$, o C_6H_5COOH? Justifique la respuesta.

60. ¿Cuál o cuáles de los siguientes sólidos son probablemente más solubles en una disolución básica que en agua pura: $BaSO_4$, $H_2C_2O_4$, $Fe(OH)_3$, $NaNO_3$, o MnS? Justifique la respuesta.

61. La solubilidad del $Mg(OH)_2$ en una determinada disolución reguladora es 0,65 g/L. ¿Cuál debe ser el pH de la disolución reguladora?

62. Se añaden 0,150 L de $MgCl_2$ 0,100 M a 0,350 L de NH_3 0,150 M. ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ deben estar presentes para evitar la precipitación de $Mg(OH)_2$(s)?

63. Para el equilibrio

$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1{,}3 \times 10^{-33}$$

(a) ¿Cuál es el *pH mínimo* al que precipita el $Al(OH)_3$(s) en una disolución que es 0,075 M en Al^{3+}?

(b) Una disolución tiene $[Al^{3+}]$ = 0,075 M y $[HC_2H_3O_2]$ = 1,00 M. ¿Cuál es la máxima cantidad de $NaC_2H_3O_2$ que se puede añadir a 250,0 mL de esta disolución antes de que empiece la precipitación de $Al(OH)_3$(s)?

64. ¿Se formarán los siguientes precipitados en las condiciones indicadas?

(a) PbI_2(s) a partir de una disolución $1{,}05 \times 10^{-3}$ M en HI, $1{,}05 \times 10^{-3}$ M en NaI, y $1{,}1 \times 10^{-3}$ M en $Pb(NO_3)_2$

(b) $Mg(OH)_2$(s) a partir de 2,50 L de $Mg(NO_3)_2$ 0,0150 M al que se ha añadido 1 gota (0,05 mL) de NH_3 6,00 M.

(c) $Al(OH)_3$(s) a partir de una disolución 0,010 M en Al^{3+}, 0,010 M en $HC_2H_3O_2$, y 0,010 M en $NaC_2H_3O_2$

Equilibrios de iones complejos

65. El $PbCl_2$(s) es mucho más soluble en HCl(aq) que en agua pura, pero su solubilidad en HNO_3(aq) no es muy diferente de la que tiene en el agua. Explique esta diferencia de comportamiento.

66. ¿Cuál de los siguientes compuestos es el más efectivo y cuál el menos efectivo para reducir la concentración de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ en una disolución que contiene este ion complejo: HCl, NH_3 o NH_4Cl? Justifique su respuesta.

67. En una disolución 0,0500 M en $[Cu(CN)_4]^{3-}$ y 0,80 M en CN^- libre, se ha encontrado que la concentración de Cu^+ es $6{,}1 \times 10^{-32}$ M. Calcule K_f de $[Cu(CN)_4]^{3-}$.

$$Cu^+(aq) + 4\,CN^-(aq) \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{3-}(aq) \qquad K_f = ?$$

68. Calcule $[Cu^{2+}]$ en una disolución de $CuSO_4$ (aq) 0,10 M que también es 6,0 M en NH_3 libre.

$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) \qquad K_f = 1{,}1 \times 10^{13}$$

69. ¿Se pueden mantener las siguientes concentraciones de iones en la misma disolución sin que se forme un precipitado: $[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 0,048$ M, $[S_2O_3^{2-}] = 0,76$ M y $[I^-] = 2,0$ M?

70. Una disolución es 0,10 M en NH_3 *libre*, 0,10 M en NH_4Cl y 0,015 M en $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. ¿Se formará un precipitado de $Cu(OH)_2(s)$ en esta disolución? K_{sp} de $Cu(OH)_2$ es $2,2 \times 10^{-20}$.

71. Se disuelve una muestra de 0,10 mol de $AgNO_3(s)$ en 1,00 L de NH_3 1,00 M. ¿Cuántos gramos de KI pueden disolverse en esta misma disolución sin que se forme un precipitado de AgI(s)?

72. Se prepara una disolución que tiene $[NH_3] = 1,00$ M y $[Cl^-] = 0,100$ M. ¿Cuántos gramos de $AgNO_3$ pueden disolverse en 1,00 L de esta misma disolución sin que se forme un precipitado de AgCl(s)?

Precipitación y solubilidades de los sulfuros metálicos

73. ¿Se pueden separar Fe^{2+} y Mn^{2+} precipitando FeS(s) y no MnS(s)? Suponga $[Fe^{2+}] = [Mn^{2+}] = [H_2S] = 0,10$ M. Elija un valor de $[H_3O^+]$ que asegure la precipitación máxima del FeS(s) sin que precipite el MnS(s). ¿Será completa la separación? Para FeS, $K_{spa} = 6 \times 10^2$; for MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$.

74. Una disolución es 0,05 M en Cu^{2+}, en Hg^{2+}, y en Mn^{2+}. ¿Qué sulfuros precipitarán si la disolución se hace 0,10 M en $H_2S(aq)$ y 0,010 M en HCl(aq)? Para CuS, $K_{spa} = 6 \times 10^{-16}$; para HgS, $K_{spa} = 2 \times 10^{-32}$; para MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$.

75. Una disolución reguladora es 0,25 M en $HC_2H_3O_2$–0,15 M en $NaC_2H_3O_2$, saturada en H_2S (0,10 M), y tiene $[Mn^{2+}] = 0,15$ M.

(a) Demuestre que el MnS *no* precipitará en esta disolución (for MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^7$).

(b) ¿Qué componente de la disolución reguladora debe aumentar su concentración y cuál es el valor mínimo para asegurar el comienzo de la precipitación del MnS(s)? Suponga que la concentración del otro componente de la disolución reguladora se mantiene constante.

[*Sugerencia*: recuerde la Ecuación (19.8)].

76. Las siguientes expresiones se refieren a la precipitación o disolución de sulfuros metálicos. Utilice la información sobre el esquema del análisis cualitativo de cationes para predecir si una reacción tiene lugar hacia la derecha en una extensión apreciable y cuáles son los productos en cada caso.

(a) $Cu^{2+}(aq) + H_2S(aq\ sat.) \longrightarrow$

(b) $Mg^{2+}(aq) + H_2S(aq\ sat.) \xrightarrow{0,3\ M\ HCl}$

(c) $PbS(s) + HCl\ (0,3\ M) \longrightarrow$

(d) $ZnS(s) + HNO_3(aq) \longrightarrow$

Análisis cualitativo de cationes

77. Suponga que se ha realizado un análisis cualitativo del grupo 1 de cationes y se ha tratado el precipitado de cloruros con $NH_3(aq)$, sin el tratamiento previo con agua caliente. ¿Qué se puede observar y qué conclusiones válidas se pueden deducir sobre cationes presentes, cationes ausentes y cationes dudosos?

78. Demuestre que en el análisis cualitativo de cationes del grupo 1, si se obtiene 1,00 mL de disolución saturada de $PbCl_2(aq)$ a 25 °C, hay suficiente Pb^{2+} para producir un precipitado de $PbCrO_4(s)$. Suponga que en la prueba se utiliza 1 gota (0,05 mL) de K_2CrO_4 1,0 M.

79. La adición de HCl(aq) a una disolución que contiene varios cationes diferentes produce un precipitado blanco. El filtrado se separa, se trata con $H_2S(aq)$ en HCl 0,3 M y no se forma precipitado. ¿Cuál o cuáles de las siguientes conclusiones son válidas? Justifique su respuesta.

(a) Probablemente están presentes: Ag^+, Hg_2^{2+} (o ambos).

(b) Probablemente el Mg^{2+} no está presente.

(c) Probablemente el Pb^{2+} no está presente.

(d) Probablemente el Fe^{2+} no está presente.

80. Escriba las ecuaciones iónicas netas para los siguientes procedimientos de análisis cualitativo de cationes.

(a) Precipitación de $PbCl_2(s)$ en una disolución que contiene Pb^{2+}.

(b) Disolución de $Zn(OH)_2(s)$ en una disolución de NaOH(aq).

(c) Disolución de $Fe(OH)_3(s)$ en HCl(aq).

(d) Precipitación de CuS(s) en una disolución ácida de Cu^{2+} y H_2S.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

(Utilice los datos de los capítulos 17 y 19 y del apéndice D, cuando sea necesario)

81. Una determinada muestra de agua tiene 131 ppm de $CaSO_4$ (131 g de $CaSO_4$ por cada 10^6 g de agua). Si se hierve este agua, ¿qué fracción del agua debe evaporarse antes de empezar a precipitar el $CaSO_4(s)$? Suponga que la solubilidad del $CaSO_4(s)$ no varía mucho en el intervalo de temperatura de 0 a 100 °C.

82. En un manual de datos se encuentra que la solubilidad del $CaHPO_4$ es 0,32 g de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$/L y se encuentra $K_{sp} = 1 \times 10^{-7}$.

$$CaHPO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HPO_4^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 1 \times 10^{-7}$$

(a) ¿Son consistentes estos datos? (Es decir, ¿coinciden las solubilidades molares que se obtienen de las dos formas diferentes?)

(b) Si hay discrepancia, ¿cómo lo justifica?

83. Se añade una muestra de 50,0 mL de Na_2SO_4(aq) 0,0152 M a 50,0 mL de $Ca(NO_3)_2$(aq) 0,0125 M. ¿Qué porcentaje de Ca^{2+} permanece sin precipitar?

84. ¿Qué porcentaje del Ba^{2+} en disolución, precipita como $BaCO_3$ si se mezclan volúmenes iguales de Na_2CO_3(aq) 0,0020 M y $BaCl_2$(aq) 0,0010 M?

85. Determine la solubilidad molar del aziduro de plomo, $Pb(N_3)_2$ (azida de plomo), en una disolución reguladora con pH = 3,00, sabiendo que

$$Pb(N_3)_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,N_3^-(aq) \quad K_{sp} = 2,5 \times 10^{-9}$$
$$HN_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + N_3^-(aq) \quad K_a = 1,9 \times 10^{-5}$$

86. Calcule la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en NH_4Cl(aq) 1,00 M.

87. El compuesto principal del mármol es el $CaCO_3$. El mármol se utiliza mucho para estatuas y trabajos ornamentales en edificios, incluyendo el Taj Mahal, que se muestra a continuación (*véase* también el apartado *Atención a...* del Capítulo 17). Sin embargo, el mármol es atacado rápidamente por los ácidos. Determine la solubilidad del mármol (es decir, el valor de $[Ca^{2+}]$ en una disolución saturada) en (a) el agua de lluvia normal de pH = 5,6; (b) el agua de lluvia ácida de pH 4,20. Suponga que la reacción neta que se produce es

$$CaCO_3(s) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$$



88. ¿Cuál es la solubilidad del MnS, expresada en gramos por litro, en una disolución reguladora que es 0,100 M en $HC_2H_3O_2$ y 0,500 M en $NaC_2H_3O_2$? Para MnS, $K_{spa} = 3 \times 10^{7}$

89. Escriba ecuaciones iónicas netas que representen las siguientes observaciones.

(a) Cuando se añade $CaCl_2$(aq) concentrado a Na_2HPO_4(aq) se forma un precipitado blanco que contiene 38,7 %, en masa de Ca.

(b) Cuando se introduce un trozo de hielo seco [CO_2(s)] en una disolución diluida y transparente de agua de cal [$Ca(OH)_2$(aq)] se desprenden burbujas de gas. Al principio se forma un precipitado blanco pero después se vuelve a disolver.

90. En relación a las reacciones descritas en el Ejercicio 89(b),

(a) ¿Se observará lo mismo si se sustituye el $Ca(OH)_2$(aq) por $CaCl_2$(aq)? Justifique la respuesta.

(b) Demuestre que el precipitado blanco se volverá a disolver si el $Ca(OH)_2$(aq) es aproximadamente 0,005M, pero no si la disolución es saturada.

91. La reacción (19.11), descrita en el Ejemplo de recapitulación, se denomina *transposición de carbonato*. En esta reacción, los aniones de un compuesto poco soluble (por ejemplo, hidróxidos y sulfatos), se obtienen en disolución acuosa en una concentración suficiente para poder ser identificados en los ensayos de análisis cualitativo. Suponga que se utiliza Na_2CO_3 3 M y que para su detección es suficiente una concentración de aniones de 0,050 M. Prediga si la transposición de carbonato será efectiva para detectar (a) el SO_4^{2-} del $BaSO_4$(s); (b) el Cl^- del AgCl(s); (c) el F^- del MgF_2(s).

92. Para la valoración del Ejemplo 19.7, compruebe la afirmación que se hace en el Apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 19.6, que $[Ag^+]$ aumenta muy rápidamente entre el punto en que el AgBr ha terminado de precipitar y aquel en que el Ag_2CrO_4 va a empezar a hacerlo.

93. Los compuestos de aluminio son solubles en disolución ácida, donde el aluminio existe como ion complejo $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, que representamos generalmente de forma simplificada como Al^{3+}(aq). También son solubles en disoluciones básicas, donde el aluminio(III) está presente formando el ion complejo $[Al(OH)_4]^-$. A ciertos valores intermedios de pH, la concentración de aluminio(III) que puede existir en disolución es mínima. Por tanto, una representación de la concentración total de aluminio(III) en disolución en función del pH, produce una curva con forma de U. Demuéstrelo con algunos cálculos incluyendo el pH aproximado en el mínimo de la curva.

94. La solubilidad del AgCN(s) en NH_3(aq) 0,200 M es $8,8 \times 10^{-6}$ mol/L. Calcule el valor de K_{sp} para el AgCN.

95. La solubilidad del $CdCO_3$(s) en KI(aq) 1,00 M es $1,2 \times 10^{-3}$ mol/L. Sabiendo que K_{sp} de $CdCO_3$ es $5,2 \times 10^{-12}$, ¿cuál es el valor de K_f para $[CdI_4]^{2-}$?

96. Utilice la K_{sp} del $PbCl_2$ y la K_f del $[PbCl_3]^-$ para determinar la solubilidad molar del $PbCl_2$ en HCl(aq) 0,10 M.
(*Sugerencia:* ¿cuál es la concentración total de las especies de plomo en la disolución?)

97. Se agita una mezcla de $PbSO_4$(s) y PbS_2O_3(s) con agua pura hasta que se forma una disolución saturada. Los dos sólidos se encuentran en exceso. ¿Cuál es el valor de $[Pb^{2+}]$ en la disolución saturada? Para $PbSO_4$, $K_{sp} = 1,6 \times 10^{-8}$; para PbS_2O_3, $K_{sp} = 4,0 \times 10^{-7}$.

98. Utilice el método del Ejercicio 97 para determinar $[Pb^{2+}]$ en una disolución saturada en contacto con una mezcla de $PbCl_2$(s) y $PbBr_2$(s).

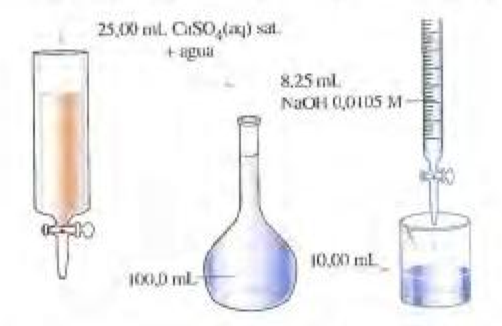
99. Se añade una muestra de 2,50 g de Ag_2SO_4(s) a un vaso de precipitado que contiene 0,150 L de $BaCl_2$ 0,025 M.

(a) Escriba las ecuaciones de las reacciones que se producen.

(b) Describa el contenido final del vaso de precipitado, es decir, las masas de los precipitados presentes y las concentraciones de los iones en disolución.

Problemas de seminario

100. En un experimento para medir K_{sp} del $CaSO_4$, [D. Masterman, *J. Chem. Educ.* **64,** 409 (1987)], se introduce una disolución saturada de $CaSO_4(aq)$ en la columna intercambiadora de iones del dibujo (descrita en el Capítulo 22). Cuando la disolución pasa a través de la columna, el medio intercambiador de iones retiene el Ca^{2+} y libera H_3O^+; aparecen dos iones H_3O^+ por cada ion Ca^{2+} en la disolución de salida. Como indica el dibujo, se introduce una muestra de 25,00 mL en la columna y el líquido de salida se recoge y se diluye hasta 100,0 mL en un matraz aforado. Una muestra de 10,00 mL de la disolución diluida necesita 8,25 mL de NaOH 0,0105 M para su valoración. Utilice estos datos para obtener el valor de K_{sp} para el $CaSO_4$.



101. En la *valoración de Mohr*, el $Cl^-(aq)$ se valora con $AgNO_3(aq)$ en disoluciones con un pH aproximado de 7, por tanto esta valoración es adecuada para la determinación del contenido de iones cloruro del agua potable. El indicador utilizado en la valoración es $K_2CrO_4(aq)$. Cuando todo el Cl^- ha precipitado, se forma un precipitado pardo rojizo de $Ag_2CrO_4(s)$. La reacción valorante es $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$. En el punto de equivalencia de la valoración, la mezcla de valoración consiste en AgCl(s) y una disolución que no tiene ni Ag^+ ni Cl^- en exceso. Tampoco hay $Ag_2CrO_4(s)$ pero se forma inmediatamente después del punto de equivalencia.

(a) ¿Cuántos mililitros de $AgNO_3(aq)$ 0,01000 M se necesitarían para valorar 100,0 mL de una muestra de agua que tiene 29,5 mg de Cl^-/L?

(b) ¿Cuál es el valor de $[Ag^+]$ en el punto de equivalencia de la valoración de Mohr?

(c) ¿Cuál debe ser el valor de $[CrO_4^{2-}]$ en la mezcla a valorar para que no se produzca la precipitación del $Ag_2CrO_4(s)$ hasta inmediatamente después del punto de equivalencia?

(d) Describa los efectos que se producirían sobre los resultados de la valoración si el valor de $[CrO_4^{2-}]$ fuera (1) mayor que el calculado en el apartado (c), o (2) menor que dicho valor calculado.

(e) ¿Piensa que se podría llevar a cabo la valoración de Mohr si se intercambiasen los reactivos, es decir, con el $Cl^-(aq)$ como valorante y $Ag^+(aq)$ en la muestra que se analiza? Justifique su respuesta.

102. El dibujo presentado a continuación, indica una serie de manipulaciones que comienzan con una disolución saturada de $Mg(OH)_2(aq)$. Calcule $[Mg^{2+}](aq)$ en cada una de las siguientes etapas.

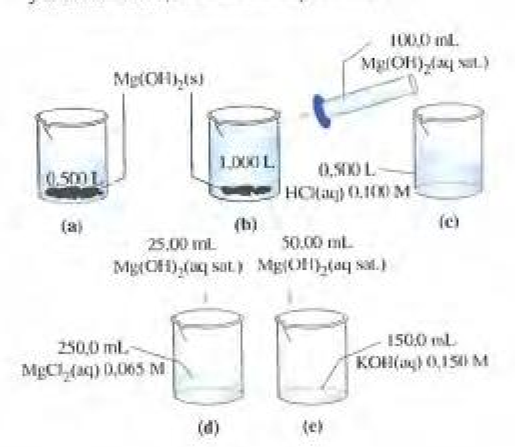
(a) Se encuentran en contacto 0,500 L de $Mg(OH)_2(aq)$ saturado y $Mg(OH)_2(s)$.

(b) Se añade 0,500 L de H_2O a 0,500 L de la disolución del apartado (a) y la disolución resultante se agita vigorosamente. Permanece $Mg(OH)_2(s)$ sin disolver.

(c) Se toman 100,0 mL de la disolución transparente del apartado (b) y se añaden a 0,500 L de HCl(aq) 0,100 M.

(d) Se toman 25,00 mL de la disolución clara descrita en (b) y se añaden a 250,0 mL de $MgCl_2(aq)$ 0,065 M.

(e) Se toman 50,00 mL de la disolución clara descrita en (b) y se añaden a 150,0 mL de KOH(aq) 0,150 M.





Ejercicios Multimedia

103. En la animación sobre el **Efecto del ion común** *(eCapítulo 19.3)*, la concentración de los iones solvatados se modifica al añadir una segunda sal iónica. Identifique otras sales que también alteran las concentraciones de equilibrio y cómo actúan para hacerlo.

104. En la película sobre las **Reacciones de precipitación**, *(eCapítulo 19.5)* se describe la formación del AgI. **(a)** ¿Cómo reconoce el precipitado? **(b)** ¿Qué aprende al ver la película acerca de las concentraciones relativas de los iones Ag^+ e I^- en la disolución inicial?

105. **(a)** Escriba una expresión para constante de equilibrio de la reacción iónica neta descrita en la animación sobre la **Disolución del $Mg(OH)_2$ en medio ácido** *(eCapítulo 19.7)*. **(b)** A partir de esta relación, describa en términos cualitativos la dependencia de la solubilidad del $Mg(OH)_2$ con el pH.

106. Utilice las pruebas de la animación sobre el **Análisis cualitativo** *(eCapítulo 19.9)* para determinar la identidad del compuesto desconocido n°2.

107. Utilice los datos representados en la actividad sobre los **Compuestos iónicos** *(eCapítulo 19.9)* para escribir un conjunto de reglas para la precipitación del catión aluminio.

20 Espontaneidad. Entropía y energía Gibbs

Contenido



La termodinámica hizo que a comienzos del siglo XIX se intentara mejorar la eficiencia de las máquinas de vapor, pero las leyes de la termodinámica se utilizan mucho más ampliamente en el campo de la química y también en biología, como veremos en este capítulo.

En los Capítulos 8 y 16, pudimos observar que la reacción entre los gases nitrógeno y oxígeno, no tiene lugar de forma apreciable en sentido directo a temperatura ambiente, pero a temperaturas *altas* se producen cantidades significativas de equilibrio de NO(g).

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$$

Otra reacción que implica los óxidos de nitrógeno es la conversión de NO(g) a NO_2(g):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Esta reacción, a diferencia de la primera, produce en el equilibrio cantidades mayores de NO_2(g), a temperaturas *bajas*.



▲ Cuando la cuerda (el resorte) de este mono de juguete se suelta, el juguete permanece estacionario. No puede rebobinar espontáneamente el resorte.

▶ Espontáneo... "que se produce sin cultivo o sin cuidados del hombre". *Diccionario de la Lengua española. Real Academia*, 2001.

¿Qué sucede en estas dos reacciones para que la reacción directa de una esté favorecida a temperaturas altas y la otra esté favorecida a temperaturas bajas? El objetivo fundamental de este capítulo es desarrollar conceptos que nos ayuden a contestar cuestiones como ésta. Este capítulo junto con las ideas del Capítulo 7, muestra la enorme capacidad de la termodinámica para proporcionar explicaciones de muchos fenómenos químicos.

20.1 Espontaneidad. Significado del cambio espontáneo

La mayoría de nosotros ha jugado con juguetes de cuerda (de resorte), bien sea un coche, una peonza o una caja de música. En todos los casos una vez que se suelta, el juguete al que se ha dado cuerda (rebobinado) se mantiene funcionando hasta que se libera toda la energía almacenada en el resorte; después el juguete se para. El juguete nunca se da cuerda a sí mismo. Es necesaria la intervención humana (darle cuerda a mano). El funcionamiento de un resorte rebobinado es un ejemplo de un proceso *espontáneo*. El rebobinado del resorte es un proceso *no espontáneo*. Ahora vamos a examinar el significado científico de estos dos procesos.

Un **proceso espontáneo** es un proceso que tiene lugar en un sistema que se deja que evolucione por sí mismo; una vez comienza, no es necesaria ninguna acción desde fuera del sistema (acción externa) para hacer que el proceso continúe. Por otra parte, un **proceso no espontáneo** no se produce *a menos* que se aplique de forma continua alguna acción externa. Considere la oxidación de una tubería de hierro expuesto a la atmósfera. Aunque el proceso ocurre sólo muy lentamente, lo hace de forma continua. Como resultado, la cantidad de hierro disminuye y la cantidad de óxido aumenta, hasta que se alcanza un estado final de equilibrio en el que prácticamente todo el hierro se ha convertido en óxido de hierro(III). Decimos que la reacción

$$4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$$

es *espontánea*. Ahora considere la situación inversa: extracción de hierro puro a partir de óxido de hierro(III). No deberíamos decir que el proceso es imposible, pero sin duda es *no espontáneo*. De hecho, este proceso inverso no espontáneo se utiliza para obtener hierro a partir de un mineral de hierro.

Más tarde, en este capítulo, consideraremos los criterios cuantitativos específicos para el cambio espontáneo, pero ya podemos identificar algunos procesos espontáneos intuitivamente. Por ejemplo, en la neutralización de NaOH(aq) con HCl(aq), el cambio neto que se produce es

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$



▲ La fusión de un cubo de hielo se produce espontáneamente a temperatura superior a 0 °C.

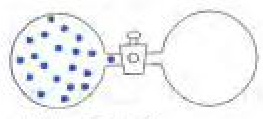
Hay muy poca tendencia a la reacción inversa, a que se produzca la autoionización, de forma que la reacción de neutralización es una reacción espontánea. Sin embargo, la fusión del hielo es espontánea a temperaturas por encima de 0 °C pero no espontánea por debajo de 0 °C.

En este punto de la discusión de la espontaneidad, podemos concluir que:

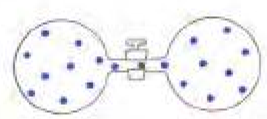
- Si un proceso es espontáneo, el proceso inverso es *no espontáneo*.
- Tanto los procesos espontáneos como los no espontáneos son *posibles*, pero solamente los procesos espontáneos se producirán *sin intervención* humana. Los procesos no espontáneos requieren que una fuerza externa actúe sobre el sistema.

Sin embargo nos gustaría ir más allá. Queremos ser capaces de predecir para un proceso si el cambio espontáneo es el sentido directo o inverso, de manera que necesitamos un criterio para el cambio espontáneo. Para empezar, busquemos una pista considerando sistemas mecánicos. Una pelota corre hacia abajo en una cuesta, y el agua fluye hacia el nivel más bajo. Una característica común de estos procesos es que *la energía potencial disminuye*.

Para los sistemas químicos la propiedad análoga a la energía potencial de un sistema químico es la energía interna (U) o la propiedad estrechamente relacionada con ella, que es la entalpía (H). En la década de 1870, los químicos P. Berthelot y J. Thomsen propu-



(a) Situación inicial



(b) Después de la expansión frente al vacío

▲ **FIGURA 20.1**
Expansión de un gas ideal en el vacío
(a) Inicialmente, un gas ideal está confinado en el bulbo de la izquierda, a la presión de 1,00 atm. (b) Cuando se abre la llave, el gas se expande en el bulbo idéntico de la derecha. En la situación final, el gas se distribuye entre los dos bulbos a una presión de 0,5 atm.

RECUERDE ▸
que la relación entre U y H es: $H = U + PV$ y $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$. Para una cantidad fija de un gas ideal a temperatura constante, PV = constante, $\Delta(PV) = 0$, y $\Delta H = \Delta U$.

sieron que la dirección del cambio espontáneo es aquella en la que disminuye la entalpía de un sistema. En un sistema en el que disminuye la entalpía el calor es cedido por el sistema a los alrededores. Bertholet y Thomsen concluyeron que las reacciones exotérmicas deberían ser espontáneas. De hecho, muchos procesos exotérmicos son espontáneos, pero algunos no lo son. Por otra parte, algunas reacciones endotérmicas *son* espontáneas. Por tanto, no podemos predecir si un proceso es espontáneo sólo a partir de su cambio entálpico. A continuación se citan tres ejemplos de procesos espontáneos y *endotérmicos*.

- La fusión del hielo a temperatura ambiente.
- La evaporación del éter dietílico líquido en un vaso de precipitado abierto.
- La disolución de nitrato de amonio en agua.

Habrá que buscar otras funciones termodinámicas diferentes al cambio entálpico (ΔH) como criterio del cambio espontáneo.

20.2 El concepto de entropía

Continuando la búsqueda de un criterio para el cambio espontáneo, vamos a observar la Figura 20.1, que muestra dos bulbos de vidrio unidos por una llave de paso. Inicialmente, el bulbo de la izquierda contiene un gas ideal a 1,00 atm de presión y en el bulbo de la derecha se ha hecho el vacío. Cuando la válvula se abre, el gas se expande inmediatamente hacia el vacío. Después de la expansión, las moléculas se dispersan en el interior de todo el recipiente, con el mismo número de moléculas, prácticamente, en ambos bulbos y una presión de 0,50 atm. ¿Cuál es la causa de esta expansión espontánea del gas a temperatura constante?

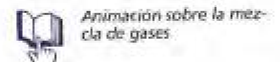
Una de las características de un gas ideal es que su energía interna (U) no depende de la presión del gas, sino únicamente de la temperatura. Por tanto, en esta expansión, $\Delta U = 0$. El cambio de entalpía también es cero: $\Delta H = 0$. Esto significa que la expansión no está causada por la caída a un estado de energía más bajo. Una imagen mental adecuada para "explicar" la expansión es que las moléculas de gas tienden a dispersarse en el volumen mayor disponible a presión reducida. Una explicación más básica de la causa subyacente es que, para la misma energía total, en el volumen expandido se encuentran disponibles un mayor número de niveles de energía en los que pueden distribuirse las moléculas del gas. La tendencia del sistema es que la energía se disperse en un mayor número de niveles de energía.

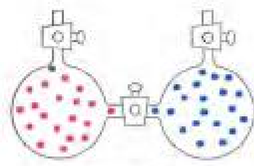
Una situación similar es la mezcla de gases ideales, representada en la Figura 20.2. En este caso, los dos bulbos se llenan inicialmente con diferentes gases ideales a 1,00 atm. Cuando la llave se abre, los gases se mezclan. El cambio que resulta es fundamentalmente el de la expansión del gas ideal descrito en la Figura 20.1 pero por duplicado. Es decir, cada gas se expande en el nuevo volumen disponible, independientemente del otro gas (recuerde la ley de Dalton de las presiones parciales, Sección 6.6). De nuevo, las moléculas de cada gas expandido tienen más niveles de energía translacional disponibles, la energía del sistema se ha dispersado. De nuevo, la energía interna y la entalpía del sistema no cambian con la expansión.

Entropía

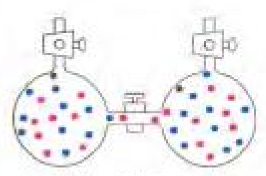
La propiedad termodinámica relacionada con la forma en la que la energía de un sistema se distribuye entre los niveles microscópicos de energía disponibles, se denomina **entropía.**

Cuanto mayor es el número de configuraciones de las partículas microscópicas (átomos, iones, moléculas) entre los niveles de energía en un estado particular de un sistema, mayor es la entropía de este sistema.





(a) Antes de la mezcla



(b) Después de la mezcla

• Gas A • Gas B

▲ **FIGURA 20.2**
Mezcla de gases ideales
El volumen total del sistema y la presión total del gas permanecen constantes. El cambio neto es que **(a)** antes de la mezcla, cada gas está confinado en la mitad del volumen total (un sólo bulbo) a una presión de 1,00 atm, y **(b)** después de la mezcla, los dos gases se han expandido ocupando el volumen total (ambos bulbos) y ejercen una presión parcial de 0,50 atm.

La entropía se representa por el símbolo **S**. Igual que la energía interna y la entalpía, la entropía es una función de estado (*véase* la Sección 7.5). Toma un valor único para un sistema en el que se han establecido la temperatura, la presión y la composición. El **cambio de entropía**, **ΔS**, es la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema, y también toma un único valor.

En la expansión del gas de la Figura 20.1, la entropía del gas *aumenta* y $\Delta S > 0$. En la mezcla de gases representada en la Figura 20.2, la entropía también aumenta, un hecho que podemos representar de forma simbólica.

$$A(g) + B(g) \longrightarrow \text{mezcla de } A(g) \text{ y } B(g)$$

$$\Delta S = S_{\text{mezcla de gases}} - [S_{A(g)} + S_{B(g)}] > 0$$

Como ambas expansiones ocurren de forma espontánea y ninguna va acompañada por un cambio en la energía interna o entalpía, empezamos a sospechar *que los aumentos de entropía refuerzan procesos espontáneos*. Esta es una proposición que tendremos que analizar más adelante, pero vamos a aceptarla por ahora, de forma tentativa.

La ecuación de Boltzmann para la entropía

La conexión entre cambios macroscópicos, como la mezcla de gases, y la naturaleza microscópica de la materia fue enunciada por Ludwig Boltzmann. La ruptura conceptual que hizo Boltzmann fue asociar el número de niveles de energía en el sistema con el número de formas de ordenar las partículas (átomos, iones o moléculas) en estos niveles de energía. Los niveles de energía microscópicos también se denominan *estados*, y las formas particulares de distribuirse un cierto número de partículas entre estos estados, se denominan *microestados*. Cuantos más estados puede ocupar un determinado número de partículas, más microestados tiene el sistema. Cuanto más microestados existen, mayor es la entropía. Boltzmann obtuvo la relación

$$S = k \ln W$$

donde S es la entropía, k es la constante de Boltzmann y W es el número de microestados. Consideramos la constante de Boltzmann como la constante de los gases por molécula; es decir, $k = R/N_A$. (Aunque no se introdujo k específicamente en la discusión de la teoría cinético-molecular, R/N_A aparece en la Ecuación 6.21). El número de microestados, W, es el número de formas en las que los átomos o moléculas pueden situarse en los estados disponibles y seguir teniendo la misma energía total. Cada ordenación permitida de las partículas constituye uno de los microestados, de forma que W es el número total de microestados que corresponde a la misma energía.

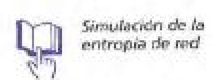


▲ **Busto de Ludwig Boltzmann en su tumba en Viena**
La famosa ecuación de Boltzmann está inscrita en su tumba. En la época de la muerte de Boltzmann, el término "log" se utilizaba tanto para los logaritmos naturales como para los de base diez; el símbolo "ln" no se había adoptado todavía.

¿Cómo podemos utilizar la ecuación de Boltzmann para tener en cuenta la distribución de las partículas microscópicas entre los niveles de energía de un sistema? Vamos a considerar de nuevo el modelo de partícula en una caja para una onda de materia (*véase* la Sección 9.6). Concretamente, podemos utilizar la ecuación $E_n = n^2h^2/8mL^2$ para calcular algunos niveles de energía para una onda de materia en una caja monodimensional. En el diagrama de niveles de energía de la Figura 20.3a, se muestran niveles de energía representativos para una partícula en cajas de longitud L, $2L$, y $3L$. Observamos la siguiente relación entre la longitud de la caja y el número de niveles: L, *tres* niveles; $2L$, *seis* niveles; y $3L$, *nueve* niveles. Cuando los alrededores de la caja se expanden, el número de niveles disponibles de energía aumenta y la separación entre los niveles disminuye. Al ampliar este modelo al espacio tridimensional y a grandes números de moléculas de gas, encontramos que cuando la presión del gas disminuye hay menos población de moléculas en un número determinado de niveles de energía y las moléculas se expanden en un volumen mayor. Por tanto, hay una mayor dispersión de la energía y la entropía aumenta.

Podemos utilizar el mismo modelo de partícula en una caja para comprender el efecto del aumento de temperatura de una sustancia en la entropía del sistema. Consideraremos un gas pero nuestras conclusiones son igualmente válidas para un líquido o un sólido. A temperaturas bajas, a las que las moléculas tienen una energía baja, las moléculas de gas pueden ocupar sólamente unos pocos niveles de energía; el valor de W es peque-

▲ **FIGURA 20.3 Niveles de energía para una partícula en una caja monodimensional**
(a) Los niveles de energía de una partícula en una caja son más numerosos y más próximos entre sí, al aumentar la longitud de la caja. El intervalo de niveles de energía accesibles térmicamente se indica mediante la banda coloreada. Los círculos sólidos representan un sistema que consiste en 15 partículas. Cada dibujo representa un microestado individual del sistema. Puede ver que cuando la longitud de la caja aumenta hay muchos más microestados disponibles para las moléculas. Cuando el número de posibles microestados para un valor determinado de la energía total aumenta, también aumenta la entropía. **(b)** Cuando la temperatura aumenta, se hacen accesibles un mayor número de niveles de energía en una caja de longitud fija. Como la energía media de las partículas aumenta, la energía interna y la entropía también aumentan al subir la temperatura.



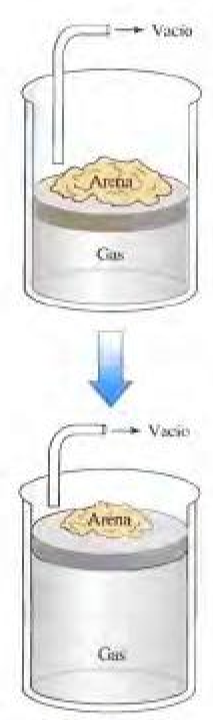
ño, y la entropía es baja. Cuando la temperatura aumenta, la energía de las moléculas aumenta y éstas tienen acceso a un mayor número de niveles de energía. Por tanto, el número de microestados accesibles (W) aumenta y la entropía aumenta. (*véase* la Figura 20.3b).

En resumen, podemos describir el estado de un sistema termodinámico de dos maneras: la descripción macroscópica, en términos de funciones de estado, P, V, y T; y la descripción microscópica, que requiere el conocimiento de la posición y la velocidad de cada partícula (átomo o molécula) en el sistema. La ecuación de Boltzmann proporciona la conexión entre las dos.

Cambio entrópico

Un cambio entrópico se basa en dos magnitudes medibles: calor (q) y temperatura (T). Ambos factores afectan a la disponibilidad de niveles de energía de las partículas microscópicas del sistema. La siguiente ecuación relaciona estos factores con el cambio entrópico,

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad (20.1)$$



▲ **FIGURA 20.4 Trabajo presión-volumen realizado de forma casi reversible**
Se sacan uno a uno los granos de la arena representada aquí y el gas se expande lentamente. Si en cualquier momento se añade un grano de arena al pistón en lugar de quitarlo, el pistón invertirá el sentido de su movimiento y el gas se comprimirá. Este proceso no es estrictamente reversible porque los granos de arena tienen una masa que no puede considerarse infinitesimal. Observe que la expansión de un gas mostrada en la Figura 7.8 *no* es reversible. Allí, la presión se reduce en sólo una etapa en lugar de un número infinito de etapas.

donde T es la temperatura Kelvin. Observe que ΔS es directamente proporcional a la cantidad de calor, porque cuanta más energía se añade al sistema (como calor), mayor es el número de niveles de energía disponibles para las partículas microscópicas. Al aumentar la temperatura, también aumenta la disponibilidad de los niveles de energía, pero para una determinada cantidad de calor, el aumento proporcional en el número de niveles de energía es mayor a bajas temperaturas. Esto es debido a que ΔS es inversamente proporcional a la temperatura Kelvin.

La Ecuación (20.1) parece sencilla pero no lo es. Si S es una función de estado, ΔS de un sistema debe ser independiente del camino por el que ha perdido o ganado el calor. A la inversa, como el valor de q normalmente depende del camino elegido, (*recuerde* la Sección 7.6), la Ecuación (20.1) es válida sólo para un camino cuidadosamente definido. El camino debe ser de un tipo denominado *reversible*, para el que $q = q_{rev}$. Un **proceso reversible** es aquel que puede invertir su dirección con sólo un cambio infinitesimal de alguna propiedad del sistema en la dirección opuesta (*véase* la Figura 20.4). Como las unidades de q son J y $1/T$ tiene unidades de K^{-1}, las unidades del cambio entrópico, ΔS, son J/K o JK^{-1}.

¿Está preguntándose...?

¿Existe alguna manera natural de incorporar el concepto de cambio infinitesimal en la obtención de la Ecuación (20.1)?

El cambio infinitesimal de entropía, dS que acompaña a un flujo de calor reversible infinitesimal dq_{rev} es $dS = dq_{rev}/T$. Ahora imagine que el cambio en un sistema desde el estado 1 al estado 2 se lleva a cabo en una serie de etapas reversibles infinitesimales de este tipo. La suma de todas estas cantidades infinitesimales mediante el cálculo de integración conduce a ΔS.

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

Si el cambio de estado es isotérmico (a temperatura constante), podemos escribir

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

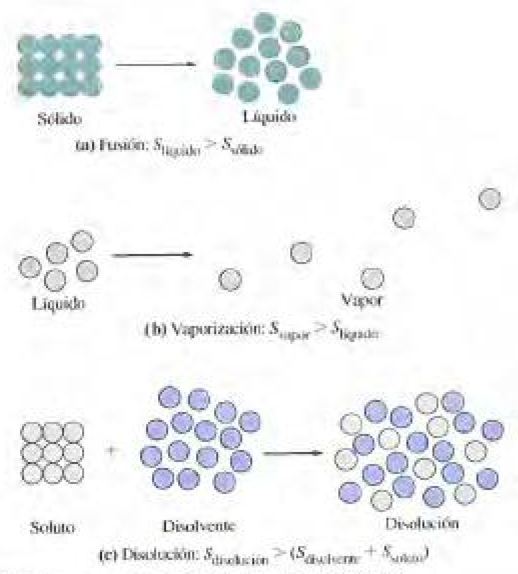
y hemos obtenido de nuevo la Ecuación (20.1).

Comenzando con las expresiones equivalentes para dq_{rev}, ΔS puede relacionarse con otras propiedades del sistema. Para la expansión isotérmica reversible de un gas ideal (representado en la Figura 20.4), $dq_{rev} = -dw_{rev}$, conduciendo a la Ecuación (20.9) de la Sección 20.6, que describe ΔS en términos de volúmenes de gas. En el Ejercicio 96, la sustitución $dq_{rev} = C_P dT$ conduce al valor de ΔS que acompaña a un cambio reversible en la temperatura.

En algunos casos, es difícil construir imágenes mentales para establecer cómo cambia la entropía de un sistema durante el proceso. Sin embargo, en muchos casos, un aumento o disminución de la accesibilidad de las partículas microscópicas a los niveles de energía de un sistema es paralela al aumento o disminución *en el número* de partículas microscópicas y al espacio *disponible* para ellas. Como consecuencia, a menudo podemos hacer predicciones cualitativas sobre el cambio de entropía basándonos en estos dos factores. Vamos a comprobar esto, considerando de nuevo los tres procesos endotérmicos indicados en la conclusión de la Sección 20.1 e ilustrados en la Figura 20.5.

En el punto de fusión del hielo, un sólido cristalino es sustituido por un líquido menos estructurado. Las moléculas que estaban en posiciones relativamente fijas en el sólido, con el movimiento limitado al de tipo vibracional, ahora están libres para moverse un poco alrededor de sus posiciones. Las moléculas han ganado algo de movimiento translacional y rotacional. El número de niveles de energía microscópicos accesibles ha aumentado y, por tanto, la entropía también.

En el proceso de vaporización, un líquido es sustituido por un gas que todavía se encuentra menos estructurado que el líquido. Las moléculas en estado gaseoso, como pue-



▲ **FIGURA 20.5 Tres procesos en los que aumenta la entropía**
Cada uno de los procesos representados aquí: **(a)** la fusión de un sólido, **(b)** la evaporación de un líquido y **(c)** la disolución de un soluto, producen un aumento de entropía. Para la parte (c), la generalización es más adecuada para disoluciones de no electrolitos, en las que no existen las fuerzas ion-dipolo.

den moverse en un volumen muy grande, tienen muchos más niveles de energía accesibles que en el estado líquido. La energía puede distribuirse en un número mucho mayor de niveles de energía microscópicos en el gas que en el líquido. La entropía del estado gaseoso es mucho mayor que la del estado líquido.

En la disolución de nitrato de amonio en agua, por ejemplo, un sólido cristalino y un líquido puro son reemplazados por una mezcla de iones y moléculas de agua en estado líquido (disolución). Esta situación es algo más complicada que las dos primeras porque se produce una disminución de entropía asociada con la formación de clusters de moléculas de agua en torno a los iones, debido a las fuerzas ion-dipolo. Sin embargo, predomina el aumento de entropía que acompaña la destrucción de la red cristalina del sólido, y para el proceso global de disolución, $\Delta S > 0$. En cada uno de los tres procesos espontáneos y endotérmicos discutidos aquí, el aumento de entropía ($\Delta S > 0$) supera el calor que debe ser absorbido ($\Delta H > 0$), y los procesos son espontáneos.

En resumen, se puede esperar que la entropía *aumente* en las siguientes situaciones:

- Al formarse líquidos puros o disoluciones líquidas a partir de sólidos.
- Al formarse gases a partir de sólidos o de líquidos.
- Al aumentar el número de moléculas de gas como consecuencia de una reacción química.
- Al aumentar la temperatura de una sustancia. (El aumento de temperatura significa un mayor número de niveles de energía accesibles para el movimiento molecular, ya sea el movimiento vibracional de átomos o iones en un sólido, o el movimiento translacional y rotacional de moléculas en un líquido o gas.)

Estas generalizaciones se aplican en el Ejemplo 20.1.

EJEMPLO 20.1

Predicciones cualitativas de los cambios de entropía en los procesos químicos. Prediga si cada uno de los siguientes procesos implica un aumento o disminución de la entropía, o si el resultado es dudoso.

(a) La descomposición de nitrato de amonio, un fertilizante y explosivo potente: $2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 4\ H_2O(g) + O_2(g)$

(b) La conversión de SO_2 a SO_3, un paso clave en la obtención de ácido sulfúrico: $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$

(c) La extracción de sacarosa a partir de la caña de azúcar: $C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}(s)$

(d) La reacción de "desplazamiento del gas de agua", implicada en la gasificación de la hulla: $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

Solución

(a) Aquí un sólido proporciona una gran cantidad de gas. La entropía aumenta.

(b) Tres moles de reactivos gaseosos producen 2 moles de productos gaseosos. La pérdida de un mol de gas indica la pérdida de volumen disponible a un número menor de moléculas de gas. Esta pérdida reduce el número de posibles configuraciones para las moléculas en el sistema y el número de niveles de energía microscópicos. La entropía disminuye.

(c) Cuando las moléculas de sacarosa abandonan la disolución y se organizan en un estado cristalino, presentan una reducción en su movilidad y en el número de formas en las que puede almacenarse su energía. La entropía disminuye.

(d) Las entropías de los cuatro gases son probablemente diferentes porque sus estructuras moleculares son diferentes. Si bien el número de moles de los gases es el mismo en ambos lados de la ecuación, sin embargo el cambio de entropía probablemente será pequeño, si la temperatura es constante. Sobre la base de las generalizaciones señaladas en esta misma sección, no podemos determinar si la entropía aumenta o disminuye.

Ejemplo práctico A: Prediga si la entropía aumenta o disminuye en las siguientes reacciones. **(a)** El proceso Claus para eliminar H_2S del gas natural: $2\ H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\ S(s) + 2\ H_2O(g)$; **(b)** la descomposición del óxido de mercurio(II): $2\ HgO(s) \longrightarrow 2\ Hg(l) + O_2(g)$.

Ejemplo práctico B: Prediga si la entropía aumenta o disminuye, o si el resultado es incierto en las siguientes reacciones: **(a)** $Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2\ Ag(s)$; **(b)** el proceso cloro-sosa, $2\ Cl^-(aq) + 2\ H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\ OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$.

20.3 Evaluación de la entropía y cambios entrópicos

En la sección anterior, insistimos en la dificultad de calcular un cambio entrópico mediante la Ecuación (20.1) y nos centramos en hacer predicciones cualitativas sobre los cambios entrópicos. Aunque en algunos casos es posible un simple cálculo directo de ΔS, como veremos en esta sección. También, encontraremos que, a diferencia de la energía interna y la entalpía, es posible determinar los valores de entropía *absolutos*.

Cambios de fase o transiciones de fase

En el equilibrio entre dos fases, el intercambio de calor puede realizarse de forma reversible y la cantidad de calor es igual al cambio de entalpía para la transición, ΔH_{tr}. En estos casos podemos escribir la Ecuación (20.1) como

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \qquad (20.2)$$

En lugar de utilizar el símbolo general "t_r" para representar una transición, podemos ser más específicos sobre el cambio de fase implicado, como "fus" para la fusión de un sólido y "vap" para la vaporización de un líquido. Si las transiciones implican condiciones en el estado estándar (1 bar ≅ 1 atm de presión) también utilizamos el signo de grado (°). Así, para la fusión del hielo en su punto de fusión normal,

$$H_2O(s, 1\ atm) \rightleftharpoons H_2O(l, 1\ atm) \qquad \Delta H^\circ_{fus} = 6{,}02\ kJ\ a\ 273{,}15\ K$$

RECUERDE ▸ que el punto de fusión normal y el punto de ebullición normal se determinan a la presión de una atmósfera. La diferencia entre 1 atm y la presión del estado estándar de 1 bar es tan pequeña que normalmente podemos despreciarla.

el cambio de entropía estándar es

$$\Delta S^\circ_{fus} = \frac{\Delta H^\circ_{fus}}{T_{pf}} = \frac{6{,}02\ kJ\ mol^{-1}}{273{,}15\ K} = 2{,}20 \times 10^{-2}\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

$$= 22{,}0\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

Los cambios de entropía dependen de la cantidad de sustancia implicada y normalmente se expresan como una magnitud molar.

EJEMPLO 20.2

Determinación de la variación de entropía para un cambio de fase. ¿Cuál es la entropía molar estándar de vaporización del agua a 373 K sabiendo que la entalpía molar estándar de vaporización es 40,7 kJ mol^{-1}?

Solución

Aunque no necesitamos específicamente una ecuación química, escribir la ecuación nos ayuda a identificar el proceso para el que buscamos el valor de ΔS°_{vap}.

$$H_2O(l, 1\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\ atm) \qquad \Delta H^\circ_{vap} = 40{,}7\ kJ/mol\ H_2O$$

$$\Delta S^\circ_{vap} = ?$$

$$\Delta S^\circ_{vap} = \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{T_{pe}} = \frac{40{,}7\ kJ\ mol^{-1}}{373\ K} = 0{,}109\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

$$= 109\ J\ mol^{-1}\ K$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la entropía molar estándar de vaporización, ΔS°_{vap}, para el CCl_2F_2, un compuesto clorofluorocarbonado que en el pasado fue muy utilizado en sistemas de refrigeración. Su punto de ebullición normal es −29,79 °C, y $\Delta H^\circ_{vap} = 20{,}2\ kJ\ mol^{-1}$.

Ejemplo práctico B: La variación de entropía para la transición del azufre rómbico sólido a azufre monoclínico sólido a 95,5 °C es $\Delta S^\circ_{t_r} = 1{,}09\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$. ¿Cuál es la variación de entalpía molar estándar, $\Delta H^\circ_{t_r}$, para esta transición?

Una generalización útil, conocida como **regla de Trouton**, establece que para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normal, la *entropía de vaporización* molar estándar tiene un valor aproximado de 87 J K^{-1} mol^{-1}.

$$\Delta S^\circ_{fus} = \frac{\Delta H^\circ_{vap}}{T_{pe}} = \frac{40{,}7\ kJ\ mol^{-1}}{373\ K} \approx 87\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

Por ejemplo, los valores de ΔS°_{vap} para el benceno (C_6H_6) y octano (C_8H_{18}) son aproximadamente 87,1 y 86,2 J K^{-1} mol^{-1}, respectivamente. Si la accesibilidad a los niveles de energía microscópicos acrecentada en la transferencia de un mol de moléculas de lí-

▶ En el Ejemplo 20.2 encontramos que el valor de ΔS°_{vap} para el agua a 373 K es 109 J mol^{-1} K^{-1}.

quido a vapor a 1 atm de presión, es aproximadamente comparable para los diferentes líquidos, entonces, podríamos esperar valores de ΔS°_{vap} similares.

Los casos en los que falla la regla de Trouton son también comprensibles. Por ejemplo, en agua y etanol, el enlace de hidrógeno entre las moléculas produce una entropía más baja de la que se podría esperar en el estado líquido. Como consecuencia, el aumento de entropía en el proceso de vaporización es mayor que el normal y $\Delta S^\circ_{vap} > 87$ J mol^{-1} K^{-1}.

El concepto de entropía ayuda a explicar la ley de Raoult (*véase* la Sección 14.6). Recuerde que para una disolución ideal $\Delta H_{sol} = 0$ y las fuerzas intermoleculares de atracción son las mismas que en el disolvente líquido puro (*véase* la Sección 14.3). Por tanto, es de esperar que ΔH_{vap} molar sea el mismo si la evaporación del disolvente ocurre en una disolución ideal o en el disolvente puro a la misma temperatura. De esta manera, ΔS_{vap} también sería el mismo, ya que $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T$. Cuando un mol de disolvente se transfiere del líquido al vapor a la presión de vapor de equilibrio P°, la entropía aumenta en una cantidad ΔS_{vap}. Como la entropía de la disolución ideal es mayor que la del disolvente puro, la entropía del vapor producido en la vaporización del disolvente a partir de la disolución es también mayor que la entropía del vapor obtenido del disolvente puro (*véase* la Figura 20.6). Para que el vapor que se encuentra sobre la disolución tenga una entropía mayor, sus moléculas deben tener un número mayor de niveles de energía microscópicos accesibles. A su vez, el vapor debe encontrarse en un volumen mayor y, por tanto, debe estar a una presión más baja que el vapor que procede del disolvente puro. Esta relación corresponde a la ley de Raoult: $P_A = x_A P^\circ_A$.

Entropía

Vapor a P°

ΔS_{vap}

Disolvente puro

Vapor a P
$P < P^\circ$

ΔS_{vap}

ΔS_{soln}

Disolución ideal

▲ **FIGURA 20.6**
Justificación de la ley de Raoult basada en la entropía
Como se ha descrito en el texto, si ΔS_{vap} tiene el mismo valor para la vaporización del disolvente puro que para la del disolvente en una disolución ideal, la presión de vapor de equilibrio sobre la disolución es menor: $P < P^\circ$.

Entropías absolutas

Para establecer el valor *absoluto* de la entropía de una sustancia, se busca una situación en la que una sustancia está en su estado de energía más bajo posible, denominado *punto cero de energía*. Se toma este estado como entropía cero. Entonces evaluamos las variaciones de entropía como si la sustancia se llevara a otras condiciones de presión y temperatura. Sumando estas variaciones de entropía se obtiene un valor numérico para la entropía absoluta. El principio que permite este procedimiento es el **tercer principio de la termodinámica,** que puede enunciarse como sigue.

La entropía de un cristal puro y perfecto a 0 K es cero.

La Figura 20.7 ilustra el método señalado en el párrafo anterior para la determinación de la entropía absoluta en función de la temperatura. Cuando se produce un cambio de fase se utiliza la Ecuación (20.2) para evaluar las correspondientes variaciones de entropía. En los intervalos de temperatura en los que no hay cambios de fase, los valores de ΔS° se obtienen a partir de medidas de calores específicos en función de la temperatura.

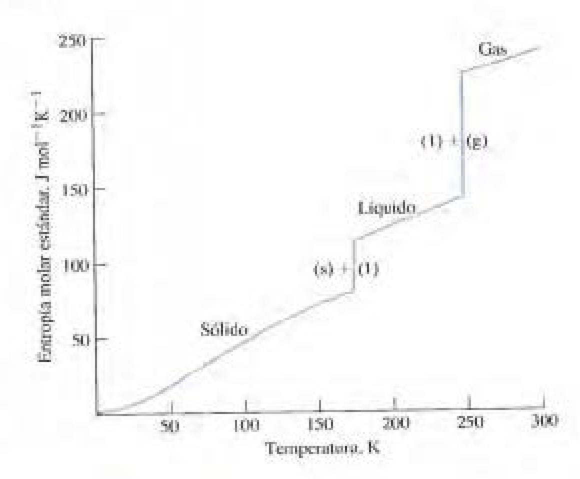
La entropía absoluta de un mol de una sustancia en su estado estándar, se denomina **entropía molar estándar**, S°. En el Apéndice D se tabulan las entropías molares estándar de una serie de sustancias a 25 °C. Al utilizar estos valores para calcular la variación de entropía de una reacción, utilizamos una ecuación con una forma conocida (recuerde la Ecuación 7.21).

$$\Delta S^\circ = \left[\sum \nu_p S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{reactivos})\right] \tag{20.4}$$

El símbolo $\sum$ significa "sumatorio de" y los términos que se suman son los productos de las entropías molares estándar y sus coeficientes estequiométricos, ν. El Ejemplo 20.3 muestra cómo se utiliza esta ecuación.



Simulación de la dependencia de la entropía con la temperatura



▲ **FIGURA 20.7**
La entropía molar en función de la temperatura
Se representa la entropía molar estándar del cloruro de metilo, $CHCl_3$, a varias temperaturas, de 0 a 300 K y se indican las fases. El trazo vertical entre las fases sólida y líquida corresponde a ΔS_{fus}; el otro trazo vertical a ΔS_{vap}. Según el tercer principio de la termodinámica, se espera una entropía *cero* a 0 K. Sin embargo, los métodos experimentales no pueden realizarse a esta temperatura, de manera que se requiere una extrapolación.

EJEMPLO 20.3

Cálculo de las variaciones de entropía a partir de entropías molares estándar. Utilice datos del Apéndice D para calcular la variación de entropía molar estándar de la conversión de monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno (una etapa de la fabricación de ácido nítrico).

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta S^\circ_{298\,K} = ?$$

Solución

La Ecuación (20.4) tiene la forma que se muestra a continuación

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{NO_2(g)} - 2S^\circ_{NO(g)} - 2S^\circ_{O_2(g)}$$
$$= (2 \times 240{,}1) - (2 \times 210{,}8) - 205{,}1 = -146{,}5\ J\ K^{-1}$$

Como una buena comprobación de este cálculo, podemos aplicar un razonamiento *cualitativo*: como tres moles de reactivos gaseosos producen sólo dos moles de productos gaseosos, es de esperar que la entropía *disminuya*, es decir, ΔS° debería ser *negativo*.



Película sobre la formación del bromuro de aluminio

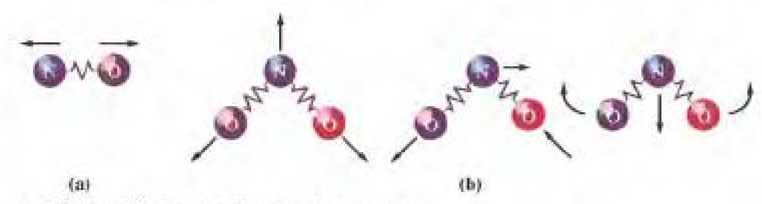
Ejemplo práctico A: Utilice los datos del Apéndice D para calcular la variación de entropía molar estándar para la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta S^\circ_{298\,K} = ?$$

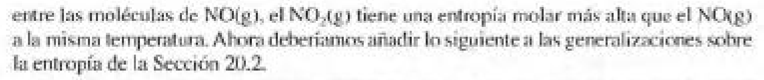
Ejemplo práctico B: El óxido N_2O_3 es un compuesto inestable que se descompone fácilmente. La descomposición de 1,00 mol de N_2O_3 en monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno a 25 °C va acompañada por la variación de entropía $\Delta S^\circ = 138{,}5\ J\ K^{-1}$. ¿Cuál es la entropía molar estándar del $N_2O_3(g)$ a 25 °C?

▶ En general, a bajas temperaturas, las energías traslacionales son las más importantes para establecer la entropía de las moléculas gaseosas. Al aumentar la temperatura, en primer lugar son importantes las energías rotacionales y finalmente, a temperaturas más altas, los modos vibracionales empiezan a contribuir a la entropía.

En el Ejemplo 20.3 utilizamos las entropías molares estándar del $NO_2(g)$ y $NO(g)$. Podríamos preguntarnos por qué el valor del $NO_2(g)$, 240,0 J mol⁻¹ K⁻¹, es mayor que el del $NO(g)$, 210,8 J mol⁻¹ K⁻¹. La entropía aumenta cuando una sustancia absorbe calor (recuerde que $\Delta S = q_{rev}/T$). Parte de este calor se utiliza simplemente en aumentar las energías cinéticas medias traslacionales de las moléculas. Pero hay otras maneras de utilizar la energía calorífica. Una posibilidad, descrita en la Figura 20.8, es que pueden aumentar las energías vibracionales de las moléculas. En la molécula *diatómica* NO(g) hay un sólo tipo de vibración posible, pero en la molécula *triatómica* $NO_2(g)$ hay *tres*. Como hay más formas posibles de distribuir la energía entre las moléculas de $NO_2(g)$ que

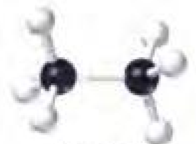


▲ FIGURA 20.8 **Energía vibracional y entropía**
El movimiento de los átomos se indica mediante las flechas. **(a)** La molécula de NO sólo tiene un tipo de movimiento vibracional, mientras que **(b)** la molécula de NO_2 tiene tres. Esta diferencia ayuda a justificar que la entropía molar del $NO_2(g)$ sea mayor que la del NO(g).





Metano, CH_4
$S° = 186,3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Etano, C_2H_6
$S° = 229,6\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Propano, C_3H_8
$S° = 270,3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

entre las moléculas de NO(g), el $NO_2(g)$ tiene una entropía molar más alta que el NO(g) a la misma temperatura. Ahora deberíamos añadir lo siguiente a las generalizaciones sobre la entropía de la Sección 20.2.

- En general, cuanto más complejas sean las moléculas, es decir cuanto mayor sea el número de átomos presentes, mayores serán las entropías molares de las sustancias.

20.4 Criterios de espontaneidad. El segundo principio de la termodinámica

En la Sección 20.2 llegamos a la conclusión de que los procesos en los que aumenta la entropía de un sistema deberían ser espontáneos (y los procesos en los que la entropía disminuye deberían ser no espontáneos). Pero ahora debemos enfrentarnos a las dificultades que puede presentar esta conclusión. Por ejemplo, ¿cómo se puede explicar la congelación espontánea del agua a $-10\ °C$? Puesto que el hielo cristalino tiene una entropía molar más baja que el agua líquida, la congelación del agua es un proceso en el que *disminuye* la entropía. La salida a este dilema es reconocer que debemos considerar siempre *dos* cambios de entropía, el cambio de entropía del mismo sistema y el cambio de entropía de los alrededores. Nuestro criterio para el cambio espontáneo debe basarse en la suma de los dos, denominado el cambio entrópico del "universo".

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} \qquad (20.5)$$

Aunque está más allá del objetivo de esta discusión el verificar la siguiente expresión, ésta proporciona el criterio básico para el cambio espontáneo. En un cambio espontáneo

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0 \qquad (20.6)$$

La Ecuación (20.6) es una de las formas de establecer el **segundo principio de la termodinámica.** Otra forma de expresarlo es mediante la siguiente afirmación:

Todos los procesos espontáneos producen un aumento de la entropía del universo.

De acuerdo con la expresión (20.6), si un proceso produce cambios positivos de entropía tanto en el sistema como en sus alrededores, el proceso es espontáneo con seguridad. Si ambos cambios de entropía son negativos, el proceso es con seguridad no espontáneo. La congelación del agua produce un cambio de entropía negativo en el sistema, pero en los alrededores que absorben calor, el cambio de entropía es positivo. Cuando la temperatura está por debajo de 0 °C, la entropía de los alrededores aumenta más de lo que disminuye la entropía del sistema. Como el cambio de entropía *total* del sistema es positivo, la congelación del agua es espontánea.

Energía Gibbs y variación de energía Gibbs

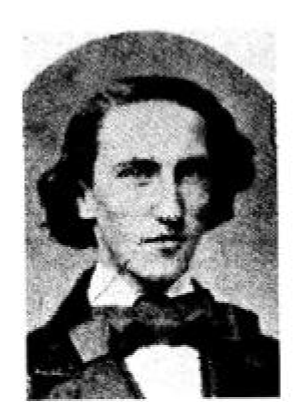
Podríamos utilizar la expresión (20.6) como criterio básico de espontaneidad (cambio espontáneo), pero encontraríamos que es muy difícil de aplicar. Para evaluar una variación de entropía total (ΔS_{univ}), siempre tenemos que evaluar ΔS para los alrededores. En el mejor de los casos este proceso es tedioso, y en muchos casos ni siquiera es posible porque no podemos describir todas las interacciones entre un sistema y los alrededores. Seguramente, sería preferible tener un criterio que se pudiera aplicar *al mismo sistema*, sin tener que preocuparse de los cambios que se producen en los alrededores.

Para desarrollar este nuevo criterio, vamos a examinar un proceso hipotético que se produce a temperatura y presión constante y con el trabajo limitado a trabajo presión-volumen. Este proceso va acompañado de un efecto calorífico, q_p, que, como vimos en la Sección 7.6, es igual a ΔH para el sistema (ΔH_{sist}). El efecto calorífico experimentado por los alrededores es el *opuesto* al del sistema: $q_{alred} = -q_p = -\Delta H_{sist}$. Además, si los alrededores hipotéticos son suficientemente grandes, el proceso por el que el calor entra o sale de los alrededores puede hacerse *reversible*. Es decir, puede hacerse que la cantidad de calor produzca sólo un cambio infinitesimal en la temperatura de los alrededores. En este caso, de acuerdo con la Ecuación (20.2), la variación de entropía en los alrededores es $\Delta S_{alred} = -\Delta H_{sist}/T$.* Ahora sustituimos este valor de ΔS_{alred} en la Ecuación (20.5). A continuación multiplicamos por T para obtener

$$T\,\Delta S_{univ} = T\,\Delta S_{sist} - \Delta H_{sist} = -(\Delta H_{sist} - T\,\Delta S_{sist})$$

y después multiplicamos por -1 (cambio de signos).

$$-T\,\Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T\,\Delta S_{sist} \qquad (20.7)$$



▲ **J. Willard Gibbs (1839-1903), un gran científico "desconocido" de Estados Unidos**
Gibbs fue profesor de física matemática de la Universidad de Yale que no obtuvo reconocimiento durante la mayor parte de su carrera, en parte debido a la abstracción de su trabajo y en parte porque sus publicaciones importantes fueron en revistas de poca difusión. Todavía hoy, las ideas de Gibbs, sirven como base de la mayor parte de la termodinámica química.

El significado de la Ecuación (20.4) es el siguiente: los términos del lado derecho de la ecuación implican *únicamente al sistema*. En el lado izquierdo aparece el término ΔS_{univ}, que engloba el criterio de cambio espontáneo: para que un proceso sea espontáneo, $\Delta S_{univ} > 0$.

La Ecuación (20.7) generalmente se expresa en una forma algo diferente, que requiere introducir una nueva función termodinámica denominada **energía Gibbs, *G***, (también denominada energía libre). La energía Gibbs para un sistema se define mediante la ecuación:



$$G = H - TS$$

La **variación de energía Gibbs, ΔG**, para un proceso a T constante es:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (20.8)$$

En la Ecuación (20.8) todos los términos se aplican a medidas realizadas *sobre el sistema*. Todas la referencias a los alrededores se han eliminado. Además, cuando comparamos las Ecuaciones (20.7) y (20.8) obtenemos:

$$\Delta G = -T\,\Delta S_{univ}$$

Ahora, teniendo en cuenta que ΔG es negativo cuando ΔS_{univ} es positivo, tenemos el criterio final para el cambio espontáneo, basado únicamente en propiedades del sistema. Para un proceso que tiene lugar a T y P constante, se puede afirmar que:

- Si $\Delta G < 0$ (*negativo*), el proceso es *espontáneo*.
- Si $\Delta G > 0$ (*positivo*), el proceso es *no espontáneo*.
- Si $\Delta G = 0$ (*cero*), el proceso está *en equilibrio*.

* No podemos sustituir de forma similar $\Delta H_{sist}/T$ por ΔS_{sist}. Un proceso que tiene lugar de forma espontánea generalmente está muy lejos de una situación de equilibrio y, por tanto, es *irreversible*. En la Ecuación (20.2) no podemos sustituir q para un proceso irreversible.

▶ A veces el término "TΔS" se considera como una "energía de organización" porque ΔS está relacionada con la forma con que la energía de un sistema se distribuye entre los niveles de energía disponibles.

Evaluando las unidades de la Ecuación (20.8), podemos ver que la energía Gibbs es realmente un término de energía. ΔH tiene unidades de julios (J), y el producto, $T\ \Delta S$ tiene las unidades $K \times J/K = J$. ΔG es la diferencia entre dos magnitudes con unidades de energía.

Aplicación del criterio de energía Gibbs para el cambio espontáneo

Más tarde, veremos las aplicaciones cuantitativas de la Ecuación (20.8), pero por ahora vamos a utilizar la ecuación para hacer algunas predicciones cualitativas. En total hay cuatro posibilidades para ΔG basadas en los signos de ΔH y ΔS. Estas posibilidades se indican en la Tabla 20.1 y se demuestran en el Ejemplo 20.4.

TABLA 20.1 Criterio de espontaneidad: $\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S$

Caso	ΔH	ΔS	ΔG	Resultado	Ejemplo
1	−	+	−	espontáneo a cualquier temperatura	$2\ N_2O(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g)$
2	−	−	−	espontáneo a temperaturas bajas	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
			+	no espontáneo a temperaturas altas	
3	+	+	+	no espontáneo a temperaturas bajas	$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g)$
			−	espontáneo a temperaturas altas	
4	+	−	+	no espontáneo a cualquier temperatura	$3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ O_3(g)$


Simulación sobre la energía Gibbs

Si ΔH es *negativo* y ΔS es *positivo*, la expresión $\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S$ es negativa para cualquier temperatura. El proceso es espontáneo a cualquier temperatura. Esto corresponde a la situación que observamos anteriormente en la que ΔS_{sist} y ΔS_{alred} son ambas positivas y ΔS_{univ} es también positivo.

No hay duda de que si un proceso va acompañado por un *aumento* de entalpía (se absorbe calor) y una *disminución* de entropía, ΔG es positivo a cualquier temperatura y el proceso es no espontáneo. Esto corresponde a una situación en la que tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred} son negativos y ΔS_{univ} es también negativo.

▶ Para los casos 2 y 3 hay una determinada temperatura a la que el proceso pasa de ser espontáneo a ser no espontáneo. En la Sección 20.6 se indicará cómo se determina esta temperatura.

Los casos cuestionables son aquellos en los que los factores entropía y entalpía actúan de forma opuesta, es decir, con ΔH y ΔS, *ambos* negativos o *ambos* positivos. En estos casos, si una reacción es espontánea o no, es decir, el valor positivo o negativo de ΔG, depende de la temperatura. En general, si una reacción tiene valores negativos tanto para ΔH como para ΔS, es espontánea a temperaturas *más bajas*, mientras que si ΔH y ΔS son ambos positivos, la reacción es espontánea a temperaturas *más altas*.

EJEMPLO 20.4

Predicción del sentido de un cambio espontáneo a partir de las variaciones de entalpía y entropía. ¿En qué condiciones de temperatura espera que se produzca espontáneamente la siguiente reacción?

(a) $2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 4\ H_2O(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -236{,}0\ kJ$

(b) $I_2(g) \longrightarrow 2\ I(g)$

▶ El $NH_4NO_3(s)$ existe a pesar de todo, hecho que se justifica por la alta energía de activación de su reacción de descomposición.

Solución

(a) La reacción es exotérmica y en el Ejemplo 20.1(a) se dedujo que $\Delta S > 0$, debido a la gran cantidad de gases que se producen. Con $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, esta reacción será espontánea a cualquier temperatura (caso 1 de la Tabla 20.1).

(b) Como un mol de gas de reactivo produce dos moles de gas de producto, es de esperar que la entropía aumente. Pero, ¿cuál es el signo de ΔH? Podríamos calcular ΔH a partir de los datos de entalpía de formación, pero no hay necesidad de hacerlo. En la reacción, se rompen los enlaces covalentes del $I_2(g)$ y no se forman nuevos enlaces. Como se absorbe energía para romper los enlaces, ΔH debe ser positivo. Con $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, este es el caso 3 de la Tabla 20.1. ΔH es mayor que $T\,\Delta S$ a temperaturas bajas, y la reacción es no espontánea. A temperaturas altas el término $T\,\Delta S$ se hace mayor que ΔH, ΔG se hace negativo, y la reacción es espontánea.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál de los cuatro casos de la Tabla 20.1 aplicaría a las siguientes reacciones? **(a)** $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$, $\Delta H° = -92{,}22$ kJ; **(b)** $2\ C(\text{grafito}) + 2\ H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$, $\Delta H° = 52{,}26$ kJ?

Ejemplo práctico B: ¿En qué condiciones de temperatura espera que se produzcan espontáneamente las siguientes reacciones? **(a)** La descomposición del carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. **(b)** La tostación de sulfuro de zinc con oxígeno para formar óxido de zinc y dióxido de azufre. Esta reacción exotérmica desprende 439,1 kJ por mol de sulfuro de zinc que reacciona.

▶ Se puede deducir que sólo una pequeña fracción de la masa del universo se encuentra en forma molecular.

El Ejemplo 20.4(b) nos ayuda a comprender por qué hay un límite superior de temperatura para la estabilidad de los compuestos químicos. Sea cual sea el valor positivo de ΔH para la disociación de una molécula en sus átomos, el término $T\,\Delta S$ llegará a superar en magnitud a ΔH al aumentar la temperatura. El intervalo de temperaturas conocidas es desde cerca del cero absoluto hasta las temperaturas del interior de las estrellas (alrededor de 3×10^7 K). Las moléculas existen sólo a unas temperaturas limitadas (hasta alrededor de 1×10^4 K o aproximadamente el 0.03 por ciento de este intervalo total de temperatura).

El método del Ejemplo 20.4 es adecuado para hacer predicciones sobre el signo de ΔG, pero también queremos utilizar la Ecuación (20.8) para calcular valores numéricos. Lo haremos en la Sección 20.5.



¿Está preguntándose…?

¿Qué significa exactamente el término *energía libre*?

Podríamos pensar que la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo en los alrededores como resultado de un proceso químico es, $-\Delta H$. Esta sería la misma cantidad de calor que una reacción exotérmica cede a los alrededores. Pensando en esto, podríamos decir que una reacción endotérmica es incapaz de hacer un trabajo. Sin embargo, esa cantidad de calor debe ajustarse a la cantidad necesaria para producir el cambio entrópico en el sistema ($q_{rev} = T\,\Delta S$). Si una reacción exotérmica, va acompañada por un *aumento* de entropía, la cantidad de energía disponible para hacer un trabajo en los alrededores es *mayor* que $-\Delta H$. Si la entropía *disminuye* en la reacción exotérmica, la cantidad de energía disponible para hacer un trabajo es *menor* que $-\Delta H$. Pero observe que en cualquier caso, esta cantidad de energía es igual a $-\Delta G$. Por tanto, la cantidad de trabajo que somos capaces de extraer de un proceso químico es $-\Delta G$, de forma que la función Gibbs, G, también se denomina *función de energía libre*. Observe también que esta interpretación de la energía Gibbs permite la posibilidad del trabajo realizado en un proceso endotérmico si $T\,\Delta S$ supera a ΔH. En el Capítulo 21, veremos que la variación de energía Gibbs de una reacción puede convertirse en trabajo eléctrico. En cualquier caso, no piense en la energía Gibbs como una energía "gratis". Siempre hay costes implicados en la utilización de una fuente de energía.

20.5 Variación de la energía Gibbs estándar, $\Delta G°$

Como la energía Gibbs está relacionada con la entalpía, $(G = H - TS)$, no podemos establecer valores absolutos de G, como tampoco para H. Debemos trabajar con *variaciones* de energía Gibbs, ΔG. En la próxima sección encontraremos una aplicación especial de la **variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$**, correspondiente a los reactivos y productos en sus estados estándar. Los convenios para el estado estándar se introdujeron y aplicaron a la variación de entalpía en el Capítulo 7.

La **energía Gibbs estándar de formación, $\Delta G_f°$** es la variación de energía Gibbs para una reacción en la que se forma una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su forma física de referencia y en el estado estándar. De la misma forma que se hizo para establecer las entalpías de formación en la Sección 7.8, esta definición conduce al valor *cero* para las energías Gibbs de formación de los elementos en sus formas de referencia a una presión de 1 bar. El resto de las energías Gibbs de formación están relacionadas con esta condición de cero y generalmente se tabulan por mol de sustancia (*véase* el Apéndice D).

RECUERDE ▶ que la presión de 1 bar es casi igual a 1 atm. La diferencia de estas dos presiones en los valores de las propiedades generalmente es tan pequeña, que podemos utilizar las dos unidades de presión casi indistintamente.

Algunas relaciones que implican variaciones de energía Gibbs son semejantes a las que se presentaron para la entalpía en la Sección 7.7: (1) ΔG cambia de signo cuando se invierte el proceso; y (2) ΔG para un proceso global o neto puede obtenerse sumando los valores de ΔG de las etapas individuales. Las dos expresiones siguientes son útiles para calcular el valor de $\Delta G°$, dependiendo de los datos disponibles. La primera expresión puede utilizarse a cualquier temperatura para la que se conozcan los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$. La segunda expresión puede utilizarse únicamente a temperaturas a las que se conozcan los valores de $\Delta G_f°$, y la única temperatura a la que se tabulan normalmente los datos es 298,15 K. La primera expresión se aplica en el Ejemplo 20.5 y en el Ejemplo práctico 20.5A y la segunda expresión en el Ejemplo práctico 20.5B.

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$\Delta G° = \left[\sum \nu_p \Delta G_f°(\text{productos}) - \sum \nu_r \Delta G_f°(\text{reactivos})\right]$$

EJEMPLO 20.5

Cálculo de $\Delta G°$ para una reacción. Determine $\Delta G°$ a 298,15 K para la reacción

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \quad (\text{a } 298{,}15\text{ K}) \qquad \Delta H° = -114{,}1\text{ kJ} \quad \Delta S° = -146{,}5\text{ J K}^{-1}$$

Solución

Como tenemos valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$, el método más directo para calcular $\Delta G°$ es utilizar la expresión $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$. Para hacerlo así, debemos convertir todos los datos a una unidad de energía común, por ejemplo, kJ.

$$\begin{aligned}\Delta G° &= -114{,}1\text{ kJ} - (298{,}15\text{ K} \times -0{,}1465\text{ kJ K}^{-1})\\ &= -114{,}1\text{ kJ} + 43{,}68\text{ kJ}\\ &= -70{,}4\text{ kJ}\end{aligned}$$

Ejemplo práctico A: Determine $\Delta G°$ a 298,15 K para la reacción $4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$. $\Delta H° = -1648$ kJ y $\Delta S° = -549{,}3$ J K^{-1}.

Ejemplo práctico B: Determine $\Delta G°$ para la reacción del Ejemplo 20.5 utilizando los datos del Apéndice D. Compare los dos resultados.

20.6 Variación de energía Gibbs y equilibrio

Hemos visto que $\Delta G < 0$ para un proceso espontáneo y que $\Delta G > 0$ para un proceso no espontáneo. Si $\Delta G = 0$, los procesos directo e inverso muestran la misma tendencia a producirse, y el sistema se encuentra en *equilibrio*. En este punto, un cambio incluso infinitesimal de alguna de las variables del sistema (como la temperatura y la presión) hará que se produzca un cambio neto. Pero si se deja un sistema en equilibrio sin ser alterado, no se produce ningún cambio neto con el tiempo.

Vamos a considerar el proceso hipotético indicado en la Figura 20.9. Si empezamos por el lado izquierdo de la figura, vemos que ΔH es superior a $T\,\Delta S$, ΔG es positivo, y el proceso es *no espontáneo*. La magnitud de ΔG disminuye al aumentar la temperatura. En el lado derecho de la Figura, $T\,\Delta S$ es mayor que ΔH, ΔG es negativo y el proceso es *espontáneo*. A la temperatura a la que se cortan las dos líneas, $\Delta G = 0$, y el sistema se encuentra en equilibrio.

En la vaporización del agua, *con el líquido y vapor en sus estados estándar* (lo que significa que $\Delta G = \Delta G°$), la intersección de las dos líneas en la Figura 20.9 ocurre a $T = 373{,}15$ K (100,00 °C). Es decir, para la vaporización del agua a 1 atm,

$$H_2O(l, 1\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\ atm) \qquad \Delta G° = 0 \text{ a } 373{,}15\text{ K}$$

► Aquí hemos utilizado 1 atm para la presión del estado estándar. En el Problema de seminario 98 se evalúa este tema utilizando 1 bar como presión estándar.

A 25 °C, la línea de $\Delta H°$ se encuentra por encima de la línea $T\,\Delta S$, en la Figura 20.9. Esto significa que $\Delta G° > 0$.

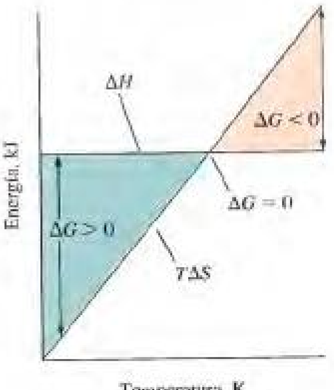
$$H_2O(l, 1\ atm) \longrightarrow H_2O(g, 1\ atm) \qquad \Delta G° = +8{,}590\text{ kJ a } 298{,}15\text{ K}$$

El valor positivo de $\Delta G°$ no significa que no se produzca la evaporación del agua. Sabemos por la experiencia común que el agua se evapora espontáneamente a temperatura ambiente. Lo que significa el valor positivo es que el agua líquida no producirá espontáneamente $H_2O(g)$ a 1 atm de presión a 25 °C. En su lugar, encontramos que se produce $H_2O(g)$ con una presión de vapor menor de 1 atm. La presión del vapor de equilibrio del agua a 25 °C es 23,76 mmHg = 0,03126 atm, es decir,

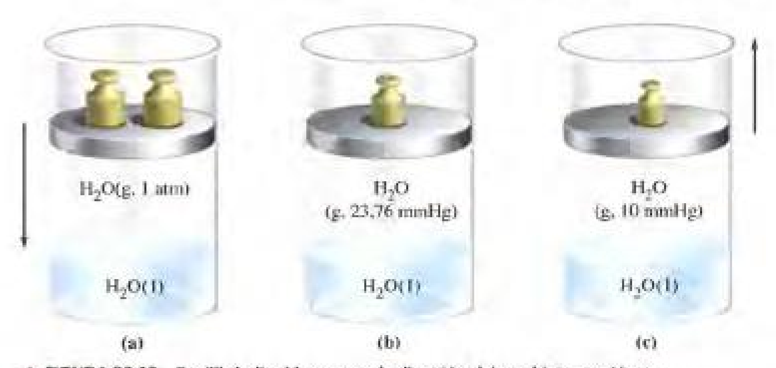
► El equilibrio líquido-vapor representado aquí está fuera del contacto de la atmósfera. En contacto con la atmósfera, la presión sobre el líquido sería la presión barométrica, mientras que la del vapor permanecería prácticamente sin cambiar a 0,03126 atm.

$$H_2O(l, 0{,}03126\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g, 0{,}03126\ atm) \qquad \Delta G = 0$$

La Figura 20.10 ofrece un resumen esquemático de estas ideas en relación a la transición entre el agua líquida y gaseosa a 25 °C.



▲ **FIGURA 20.9 Variación de la energía Gibbs en función de la temperatura**
El valor de ΔG viene dado por la distancia entre las dos líneas; es decir, $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$. En esta ilustración, tanto ΔH como ΔS son valores positivos a cualquier temperatura. Si ΔH es mayor que $T\,\Delta S$, $\Delta G > 0$ y la reacción es *no espontánea*. Si ΔH es menor que $T\Delta S$, $\Delta G < 0$ y la reacción es *espontánea*. El equilibrio, $\Delta G = 0$, se alcanza a la temperatura a la que se cortan las dos rectas. Aquí se hace la aproximación de suponer que ΔH y ΔS son prácticamente independientes de la temperatura.



▲ **FIGURA 20.10 Equilibrio líquido-vapor y la dirección del cambio espontáneo**
(a) Para la vaporización del agua a 298,15 K y 1 atm, H_2O(l, 1 atm) $\longrightarrow$ H_2O(g, 1 atm), $\Delta G^\circ =$ = 8,590 kJ. La dirección del cambio espontáneo es la *condensación* del H_2O(g). **(b)** A 298,15 K y 23,76 mmHg, el líquido y vapor se encuentran en equilibrio y $\Delta G^\circ = 0$. **(c)** A 298,15 K y 10 mmHg, la vaporización del H_2O(l) ocurre espontáneamente: H_2O(l, 10 mmHg) $\longrightarrow$ H_2O(g, 10 mmHg), y $\Delta G < 0$.

Relación entre ΔG° y ΔG en condiciones no estándar

Pensando en la situación que se acaba de describir para la evaporación del agua, no tiene utilidad describir el equilibrio en un proceso mediante el valor de su ΔG°. Sólo hay una temperatura a la que se encuentran en equilibrio los reactivos en sus estados estándar con los productos en sus estados estándar; es decir, sólo a una temperatura $\Delta G^\circ = 0$. Lo que queremos conseguir es describir el equilibrio en distintas condiciones, y para condiciones *no estándar*. Muchas reacciones, como los procesos que ocurren en condiciones fisiológicas, tienen lugar en condiciones no estándar. ¿Cómo puede decidir un bioquímico en tales circunstancias, qué procesos son espontáneos? Para esto, necesitamos trabajar con ΔG y no con ΔG°.

Para obtener una relación entre ΔG y ΔG°, consideraremos una reacción entre moléculas de gas ideal, suponiendo que sea el caso de la reacción entre nitrógeno e hidrógeno para obtener amoníaco.

$$2\,N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Las expresiones para ΔG y ΔG° son $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ y $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$, respectivamente. Primero considere la relación entre los términos de entalpía ΔH y ΔH° para un gas ideal. La entalpía de un gas ideal, como hemos visto, es únicamente función de la temperatura; es independiente de la presión. Por tanto, para cualquier proceso de mezcla de gases ideales, tenemos $\Delta H = \Delta H^\circ$. Podemos escribir

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\,\Delta S \qquad \textit{(gas ideal)}$$

Ahora necesitamos obtener una relación entre ΔS y ΔS°. Para hacer esto, vamos a considerar la expansión isotérmica de un gas ideal para el que $q = -w$ y $\Delta U = 0$. Si la expansión se produce de forma reversible (*recuerde* la Figura 20.4), el trabajo de expansión de un mol de gas ideal se expresa mediante una ecuación que se obtiene en el Problema de seminario 115 del Capítulo 7.

$$w = -RT \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad \textit{(reversible, isotérmica)}$$

El calor de expansión reversible e isotérmico es

$$q_{rev} = -w = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

A partir de la Ecuación (20.1) obtenemos la variación de entropía para la expansión isotérmica de un mol de gas ideal.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = R \ln \frac{V_f}{V_i} \tag{20.9}$$

Se puede evaluar la entropía de un gas ideal para cualquier valor de la presión, utilizando la Ecuación (20.9). A partir de la ecuación de los gases ideales, sabemos que el volumen de un gas ideal es inversamente proporcional a la presión, de forma que podemos reordenar la Ecuación (20.9) como

$$\Delta S = S_f - S_i = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f} = -R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

donde P_i y P_f son las presiones inicial y final, respectivamente. Si hacemos $P_i = 1$ bar y tomamos P° como P_i y S° como S_i, obtenemos la siguiente expresión para la entropía a cualquier presión

$$S = S^\circ - R \ln \frac{P}{P^\circ} = S^\circ - R \ln \frac{P}{1} = S^\circ - R \ln P \tag{20.10}$$



¿Está preguntándose...?

¿Hay algún método microscópico para obtener la Ecuación (20.9)?

Para hacer esto hay que aplicar las ideas de Ludwig Boltzmann. Considere un gas ideal con un volumen inicial V_i y haga que el gas se expanda isotérmicamente hasta un volumen final V_f. Aplicando la ecuación de Boltzmann encontramos que la variación de entropía es:

$$\Delta S = S_f - S_i = k \ln W_f - k \ln W_i$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i}$$

donde k es la constante de Boltzmann, S_i y S_f son las entropías inicial y final, respectivamente y W_i y W_f son el número de microestados para los estados macroscópicos inicial y final del gas, respectivamente. Ahora hay que obtener un valor para la razón W_f/W_i. Para hacer esto, suponga que hay sólo una molécula de gas en un recipiente. El número de microestados disponibles para esta única molécula será proporcional al número de posiciones donde la molécula puede estar y por tanto, al volumen del recipiente. Esto también es cierto para cada una de las moléculas de un sistema de N_A partículas, un número de Avogadro de partículas. El número de microestados disponibles en el sistema completo es

$$W_{total} = W_{partícula\ 1} \times W_{partícula\ 2} \times W_{partícula\ 3} \times \ldots$$

Como el número de microestados para cada partícula es proporcional al volumen V del recipiente, el número de microestados para N_A (el número de Avogadro), moléculas de gas ideal es:

$$W \propto V^{N_A}$$

Por tanto, la razón de microestados para la expansión isotérmica es:

$$\frac{W_f}{W_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A}$$

Ahora podemos calcular ΔS de la siguiente forma:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i} = k \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{N_A} = N_A k \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

donde R es la constante de los gases ideales. Esta ecuación, que proporciona la variación de entropía para la expansión de un mol de gas, es simplemente la Ecuación (20.9).

Ahora, vamos a volver a la reacción de la síntesis del amoníaco y a calcular la variación de entropía de la reacción. Empezamos aplicando la Ecuación (20.10) a cada uno de los tres gases.

$$S_{NH_3} = S^{\circ}_{NH_3} - R \ln P_{NH_3} \qquad S_{N_2} = S^{\circ}_{N_2} - R \ln P_{N_2} \qquad S_{H_2} = S^{\circ}_{H_2} - R \ln P_{H_2}$$

Después, sustituimos los valores anteriores en la ecuación $\Delta S = 2S_{NH_3} - S_{N_2} - 3S_{H_2}$ para obtener:

$$\Delta S = 2S^{\circ}_{NH_3} - 2R \ln P_{NH_3} - S^{\circ}_{N_2} + R \ln P_{N_2} - 3S^{\circ}_{H_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

Reordenamos los términos para obtener:

$$\Delta S = 2S^{\circ}_{NH_3} - S^{\circ}_{N_2} - 3S^{\circ}_{H_2} - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

y, como el primero de los tres términos del lado derecho de la ecuación anterior representa ΔS°, tenemos:

$$\Delta S = \Delta S^{\circ} - 2R \ln P_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + 3R \ln P_{H_2}$$

$$\Delta S = \Delta S^{\circ} - R \ln P^2_{NH_3} + R \ln P_{N_2} + R \ln P^3_{H_2}$$

$$\Delta S = \Delta S^{\circ} + R \ln \frac{P_{N_2} P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}}$$

Finalmente, podemos escribir la ecuación para ΔG sutituyendo la expresión de ΔS en la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\,\Delta S \qquad \textit{(gas ideal)}$$

Esto conduce a:

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\,\Delta S^{\circ} - RT \ln \frac{P_{N_2} P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}}$$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H^{\circ} - T\,\Delta S^{\circ}} + RT \ln \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} P^3_{H_2}}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} P^3_{H_2}}$$

Para simplificar, llamamos *cociente de reacción Q* (*recuerde* la Sección 16.5) al cociente del término logarítmico:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \qquad (20.11)$$

La Ecuación (20.11) es la relación entre ΔG y ΔG° que hemos estado buscando en esta sección y vemos que el término clave en esta ecuación es el cociente de reacción formulado para las condiciones reales, no estándar. Podemos utilizar la Ecuación (20.11) para decidir la espontaneidad de una reacción bajo diferentes condiciones de composición, considerando que la temperatura y presión a las que observamos la reacción son constantes. Volvemos ahora a describir cómo la variación de energía Gibbs estándar está relacionada con la constante de equilibrio.

Relación entre ΔG° y la constate de equilibrio K_{eq}

Al aplicar la Ecuación (20.11) nos encontramos una situación interesante para una reacción en equilibrio. Hemos visto que en el equilibrio $\Delta G = 0$, y en el Capítulo 16 vimos que si un sistema se encuentra en equilibrio, $Q = K_c$ o $Q = K_P$, o, en general, $Q = K_{eq}$. De forma que podemos escribir que, *en el equilibrio*,

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq} = 0$$

lo que significa:

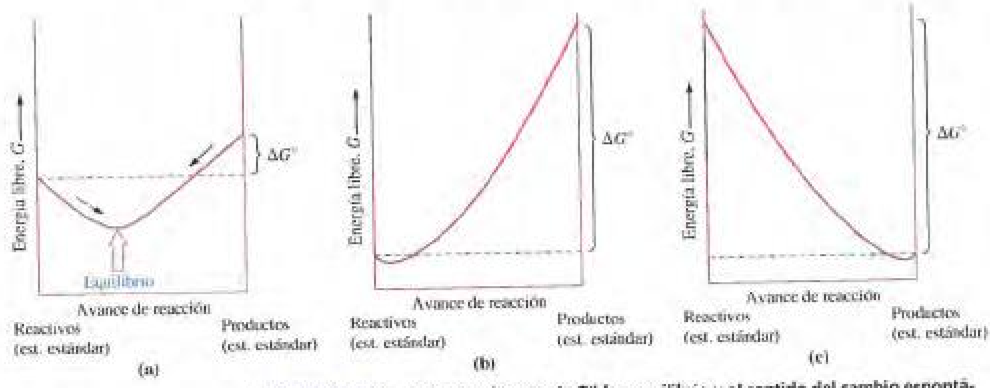
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \qquad (20.12)$$

Si se conoce ΔG° a una temperatura dada, podemos calcular la constante de equilibrio K_{eq} con la Ecuación (20.12). Esto significa que los datos termodinámicos tabulados en el Apéndice D pueden servir como fuente directa de innumerables valores de constantes de equilibrio a 298.15 K.

Es necesario decir algo sobre las unidades que deben utilizarse en la Ecuación (20.12). Como sólo pueden tomarse logaritmos de números adimensionales, K_{eq} no tiene unidades, ni tampoco $\ln K_{eq}$. El lado derecho de la Ecuación (20.12) tiene las unidades de "RT": $\text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times \text{K} = \text{J mol}^{-1}$. En el lado izquierdo de la ecuación, ΔG° debe tener las mismas unidades: J mol^{-1}. La parte de las unidades "mol^{-1}" significa "por mol de reacción". Un mol de reacción es simplemente la reacción basada en los coeficientes estequiométricos elegidos para la ecuación ajustada. Cuando un valor de ΔG° acompaña a una ecuación química, con frecuencia se elimina la parte "mol^{-1}" de sus unidades, pero hay algunos casos en los que necesitamos indicarlo, como en la cancelación de unidades en la Ecuación (20.12).

Criterio de espontaneidad: conclusión

Los gráficos de la Figura 20.11 representan el final de nuestra búsqueda del criterio de espontaneidad. Desafortunadamente, la construcción detallada de estos gráficos sobrepasa el alcance del texto. Sin embargo, podemos racionalizar su forma general basándo-



▲ **FIGURA 20.11 Variación de energía Gibbs, equilibrio y el sentido del cambio espontáneo**
Se representa la energía Gibbs frente al avance de la reacción para una reacción hipotética. ΔG° es la diferencia entre las energías Gibbs molares estándar de formación de productos y reactivos. El punto de equilibrio se encuentra en algún lugar entre los reactivos puros y los productos puros. **(a)** ΔG° es pequeño, de manera que la mezcla en equilibrio se encuentra aproximadamente en el centro entre los dos extremos correspondientes a productos puros y reactivos puros en sus estados estándar. El efecto de las condiciones no estándar puede deducirse a partir de la pendiente de la curva. Las mezclas con $Q > K_{eq}$ están a la derecha del punto de equilibrio y experimentan el cambio espontáneo en la dirección de energía Gibbs más baja, pudiendo llegar al equilibrio. De forma similar, las mezclas con $Q < K_{eq}$ se encuentran a la izquierda del punto de equilibrio y espontáneamente dan más productos antes de alcanzar el equilibrio. **(b)** ΔG° es grande y positivo, de forma que el punto de equilibrio se encuentra próximo al extremo de los reactivos puros en sus estados estándar. En consecuencia, hay poca reacción antes de alcanzarse el equilibrio. **(c)** ΔG° es grande y negativo, de forma que el punto de equilibrio se encuentra próximo al extremo de los productos puros en sus estados estándar; la reacción se produce prácticamente por completo.



nos en dos ideas: (1) todas las reacciones químicas consisten en una reacción directa y otra inversa, aunque una de ellas tenga lugar en muy pequeña extensión. (2) El sentido de un cambio espontáneo, hacia la derecha o hacia la izquierda, es aquel en el que disminuye la energía Gibbs ($\Delta G < 0$). Como consecuencia, la energía Gibbs alcanza un mínimo en algún punto entre los lados derecho e izquierdo del gráfico. Este mínimo es el punto de equilibrio de la reacción.

Ahora considere la distancia vertical entre los dos puntos finales del gráfico; esta distancia representa ΔG° de la reacción. Si ΔG° de la reacción es pequeño, ya sea positivo o negativo, como en el caso de la Figura 20.11a, en la situación de equilibrio, se encontrarán cantidades apreciables de reactivos y productos. Si ΔG° es una cantidad *grande y positiva*, como en la Figura 20.11b, el punto de equilibrio se encuentra muy a la izquierda; es decir, muy cerca del lado de los reactivos. Podemos decir que la reacción apenas tiene lugar. Si ΔG° es una cantidad *grande y negativa*, como en la Figura 20.11c, el punto del equilibrio se encuentra muy a la derecha, es decir, muy cerca del lado de los productos. Podemos decir que la reacción se produce prácticamente por completo. En la Tabla 20.2 se resumen las conclusiones de esta discusión, se muestran las magnitudes aproximadas correspondientes a los términos *pequeño* y *grande* y se relacionan los valores de ΔG° con los valores de K_{eq}.

TABLA 20.2 Significado de la magnitud ΔG° (a 298 K)

ΔG°	K_{eq}	Significado
+200 kJ/mol	$9{,}1 \times 10^{-36}$	No hay reacción
+100	$3{,}0 \times 10^{-18}$	
+50	$1{,}7 \times 10^{-9}$	
+10	$1{,}8 \times 10^{-2}$	
+1,0	$6{,}7 \times 10^{-1}$	Es necesario el cálculo del equilibrio
0	1,0	
−1,0	1,5	
−10	$5{,}6 \times 10^{1}$	
−50	$5{,}8 \times 10^{8}$	La reacción se produce por completo
−100	$3{,}3 \times 10^{17}$	
−200	$1{,}1 \times 10^{35}$	

ΔG° y ΔG: predicción de la dirección de un cambio químico

Hemos considerado ambas magnitudes, ΔG° y ΔG en relación con la espontaneidad de las reacciones químicas y es un buen momento para resumir algunas ideas sobre ellas.

$\Delta G < 0$ significa que una reacción o proceso es espontáneo en el sentido directo (hacia la derecha) para las condiciones indicadas.

$\Delta G^\circ < 0$ significa que la reacción directa es espontánea cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Además, significa que $K_{eq} > 1$, cualquiera que sean las concentraciones o presiones iniciales de reactivos y productos.

$\Delta G = 0$ significa que la reacción está en equilibrio en las condiciones indicadas.

$\Delta G^\circ = 0$ significa que la reacción está en equilibrio cuando los reactivos y productos están en sus estados estándar. Además significa que $K_{eq} = 1$, y esto puede ocurrir sólo a una temperatura determinada.

$\Delta G > 0$ significa que la reacción o proceso es no espontáneo en el sentido directo en las condiciones indicadas.

$\Delta G^\circ > 0$ significa que la reacción directa no es espontánea cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Además significa que $K_{eq} < 1$, cualquiera que sean las concentraciones o presiones iniciales de los reactivos y productos.

$\Delta G = \Delta G^\circ$ sólo cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. En cualquier otro caso, $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$.

La constante de equilibrio termodinámica: actividades

La ecuación $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$, se obtuvo utilizando la relación proporcionada por la Ecuación (20.10),

$$S = S^\circ - R \ln \frac{P}{P^\circ} = S^\circ - R \ln \frac{P}{1}$$

donde para un gas, definimos el estado estándar de 1 bar, la referencia para valores de entropía. La razón P / P° es adimensional como requiere el término logarítmico. Estamos considerando una reacción en fase gas pero también debemos discutir las reacciones en disolución, de manera que necesitamos un método más general. Para ello necesitamos el concepto de *actividad*. Escribimos:

▶ En la Sección 14.9 se introdujeron las actividades como "concentraciones efectivas", definidas para conseguir que concuerden las propiedades físicas y las composiciones de las disoluciones.

$$S = S^\circ - R \ln a$$

donde a es la actividad, definida como

$$a = \frac{\text{La concentración efectiva de una sustancia en el sistema}}{\text{La concentración efectiva de esa sustancia en un estado de referencia estándar}}$$

En una reacción en fase gaseosa, la concentración efectiva de la presión se expresa en bares y el estado de referencia es 1 bar. De esta forma, la actividad es una magnitud adimensional.

RECUERDE ▶ que la ecuación de los gases ideales $PV = nRT$ puede escribirse como $(n/V) =$ [concentración] $= (P/RT)$ de forma que la presión es una concentración efectiva.

Al ampliar este método a las disoluciones, definimos el estado de referencia como una disolución 1 M, de forma que la actividad de una sustancia es el valor numérico de su molaridad. Así, la actividad de los protones en una disolución 0,1 M de HCl en agua es:

$$a_{H^+} = \frac{0{,}1\ \text{M}}{1\ \text{M}} = 0{,}1$$

RECUERDE ▶ que la definición precisa de pH es

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log a_{H^+} \\ &= -\log\left(\frac{[\text{H}^+]\ \text{M}}{1\ \text{M}}\right) \\ &= -\log[\text{H}^+] \end{aligned}$$

Utilizando esta definición de actividad, eliminamos las unidades y puede utilizarse el término log de manera correcta.

Otra situación frecuente es la de un equilibrio heterogéneo, como:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

¿Cómo manejamos las sustancias sólidas? En este caso elegimos los sólidos puros como estados de referencia, pero las concentraciones efectivas del $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$ en el sistema son también las de los sólidos puros. Como consecuencia, la actividad de un sólido es la unidad. Esta conclusión está de acuerdo con la observación en la Figura 16.3 de que la adición de $CaO(s)$ o $CaCO_3(s)$ a una mezcla en equilibrio de $CaCO_3(s)$, $CO_2(g)$ y $CaO(s)$ no tiene efecto sobre la presión del $CO_2(g)$. Las actividades del $CaO(s)$ y $CaCO_3(s)$ son constantes e iguales a la unidad.

En resumen, podemos establecer las siguientes referencias:

- *Para sólidos y líquidos puros*: la actividad, $a = 1$. El estado de referencia es el sólido o líquido puro.
- *Para gases*: suponiendo un comportamiento ideal, la actividad se sustituye por el valor numérico de la presión del gas en bares. El estado de referencia es el gas a 1 bar y a la temperatura de interés. Así, la actividad de un gas a la presión de 0,50 bar



¿Está preguntándose...?

¿Cómo tratar las actividades en condiciones no ideales?

Para condiciones no ideales consideramos todas las desviaciones de la idealidad en un determinado factor de corrección denominado *coeficiente de actividad*, γ. Así, para sistemas reales, no ideales, escribimos

Para un gas:	$a_G = \gamma P_G$
Para un soluto:	$a_X = \gamma[X]$
Para un sólido o líquido puro:	$a_L = a_S = 1$

En tratamientos más avanzados de este tema, se puede ver que γ está relacionado con la composición del sistema. Para disoluciones diluidas o gases con comportamiento casi ideal, supondremos que $\gamma = 1$. Sin embargo, recuerde que todos los resultados que obtengamos están limitados por este supuesto.

es $a = (0{,}50\text{ bar})/(1\text{ bar}) = 0{,}50$. Recuerde también que 1 bar de presión es casi idéntico a 1 atm.

- *Para solutos en disolución acuosa*: suponiendo comportamiento ideal (por ejemplo, sin interacciones iónicas), la actividad se sustituye por el valor numérico de la molaridad. El estado de referencia es una disolución 1 M. Así, la actividad del soluto en una disolución 0,25 M es $a = (0{,}25\text{ M})/(1\text{ M}) = 0{,}25$.

Cuando escribimos una expresión de equilibrio en términos de actividades, el valor de K_{eq} se denomina **constante de equilibrio termodinámica.** La constante de equilibrio termodinámica es adimensional y, por tanto, apropiada para ser utilizada en la Ecuación (20.12).

Las constantes de equilibrio termodinámicas, K_{eq}, a veces son idénticas a los valores K_c y K_p, como en los apartados (a) y (b) del Ejemplo 20.6. En otros casos, como en el apartado (c) de este mismo ejemplo, no sucede lo mismo. En la resolución del Ejemplo 20.6, la única razón para escribir las constantes de equilibrio termodinámicas es conseguir el valor adecuado para utilizar la Ecuación (20.12). Observe que también debemos escribir el cociente de reacción Q de la misma forma que K_{eq} cuando utilizamos la Ecuación (20.11), como demostraremos en el Ejemplo 20.7.



EJEMPLO 20.6

Expresiones para la constante de equilibrio termodinámica. Escriba las expresiones de la constante de equilibrio termodinámica para las siguientes reacciones reversibles, haciendo las sustituciones adecuadas de las actividades. Después, iguale K_{eq} a K_c o K_p, cuando sea posible.

(a) La reacción del gas de agua

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

(b) La formación de una disolución acuosa saturada de ioduro de plomo, un soluto muy poco soluble.

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq)$$

(c) La oxidación del ion sulfuro por oxígeno gas, utilizada en la eliminación de sulfuros de las aguas residuales, como las fábricas de papel y pulpa de madera.

$$O_2(g) + 2\,S^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons 4\,OH^-(aq) + 2\,S(s)$$



▲ Una planta de papel en Rumford, Maine.

Solución

Una vez que hemos hecho la sustitución de las actividades, en todos los casos, si todos los términos son molaridades, la constante de equilibrio termodinámica coincide con K_c si todos los términos son presiones parciales, $K_{eq} = K_p$. Sin embargo, si en la expresión aparecen molaridades *y* presiones parciales, la expresión de la constante de equilibrio sólo puede designarse como K_{eq}.

(a) La actividad del carbono sólido es 1. Las actividades de los gases se sustituyen por las presiones parciales.

$$K_{eq} = \frac{a_{CO(g)}a_{H_2(g)}}{a_{C(s)}a_{H_2O(g)}} = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})}{(P_{H_2O})} = \frac{(P_{CO})(P_{H_2})}{(P_{H_2O})} = K_p$$

(b) La actividad del ioduro de plomo(II) sólido es 1. Las actividades de los iones en disolución acuosa se sustituyen por las molaridades.

$$K_{eq} = \frac{a_{Pb^{2+}(aq)}a^2_{I^-(aq)}}{a_{PbI_2(s)}} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = K_c = K_{sp}$$

(c) La actividad del azufre sólido y del agua líquida es 1. Las actividades de los iones $OH^-(aq)$ y $S^{2-}(aq)$ se sustituyen por las molaridades. La actividad del $O_2(g)$ se sustituye por su presión parcial. Así, el valor resultante K_{eq} no es ni K_c ni K_p.

$$K_{eq} = \frac{a^4_{OH^-(aq)}a^2_{S(s)}}{a_{O_2(g)}a^2_{S^{2-}(aq)}a^2_{H_2O(l)}} = \frac{[OH^-]^4 \cdot (1)^2}{P_{O_2} \cdot [S^{2-}]^2 \cdot (1)^2} = \frac{[OH^-]^4}{P_{O_2} \cdot [S^{2-}]^2}$$

Ejemplo práctico A: Escriba la expresión de la constante de equilibrio termodinámica para las siguientes reacciones. Donde sea adecuado, relacione estas constantes con K_c o K_p.

(a) $Si(s) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons SiCl_4(g)$;
(b) $Cl_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HOCl(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$.

Ejemplo práctico B: Escriba la expresión de la constante de equilibrio termodinámica para la reacción del sulfuro de plomo(II) sólido con ácido nítrico en disolución acuosa para obtener azufre sólido, una disolución de nitrato de plomo(II), y monóxido de nitrógeno gas. Base la expresión en la ecuación iónica neta ajustada para esta reacción.

EJEMPLO 20.7

Predicción de la espontaneidad en condiciones no estándar. Para la descomposición del 2-propanol para formar propanona, acetona e hidrógeno,

$$(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$$

la constante de equilibrio es 0,444 a 452 K. ¿Es espontánea esta reacción en condiciones estándar? ¿Será espontánea la reacción cuando las presiones parciales del 2-propanol, propanona e hidrógeno sean 1,0; 0,1 y 0,1 bar, respectivamente?

Solución

En cada caso, primero debemos obtener el valor de $\Delta G°$, que podemos obtener a partir de la Ecuación (20.12).

$$\Delta G° = -RT \ln K_{eq} = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 452\ \text{K} \times \ln(0{,}444) = 3{,}05 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}$$

Este resultado nos permite establecer categóricamente que la reacción no transcurrirá de forma espontánea si todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar, es decir, si las presiones parciales de reactivos y productos son iguales a 1 bar.

Para determinar si la reacción es espontánea en las condiciones no estándar, debemos calcular ΔG. Primero escribimos Q en función de las actividades y después sustituimos las actividades de los gases por las presiones parciales.

$$Q = \frac{a_{(CH_3)_2CO}a_{H_2}}{a_{(CH_3)_2CHOH}} = \frac{P_{(CH_3)_2CO}P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2CHOH}}$$

Después utilizamos esta expresión en la Ecuación (20.11).

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{P_{(CH_3)_2CO}P_{H_2}}{P_{(CH_3)_2CHOH}}$$

$$= 3{,}05 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + \left(8{,}3145 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 452 \text{ K} \times \ln \frac{0{,}1 \times 0{,}1}{1}\right)$$

$$= -1{,}43 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

El valor de ΔG es negativo, de forma que podemos concluir que esta reacción se produce de forma espontánea. Sin embargo, recuerde que la termodinámica no dice nada sobre la velocidad de reacción, sólo que la reacción tendrá lugar con una velocidad no determinada.

Ejemplo práctico A: Utilice los datos del Apéndice D para decidir si la siguiente reacción es espontánea en condiciones estándar a 298,15 K.

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\, NO_2(g)$$

Ejemplo práctico B: Si una mezcla gaseosa de N_2O_4 y NO_2, ambos a la presión de 0,5 bar, se introduce en un recipiente previamente evacuado, ¿cuál de los dos gases se convertirá espontáneamente en el otro a 298,15 K?

Disponemos ahora de todos los instrumentos para llevar a cabo uno de los cálculos más prácticos de la termodinámica química, *la determinación de la constante de equilibrio para una reacción a partir de datos tabulados.* En el Ejemplo 20.8, donde se demuestra esta aplicación, utilizamos las propiedades termodinámicas de los iones en disolución acuosa, así como de los compuestos. Otro detalle importante que conviene tener en cuenta sobre las propiedades termodinámicas de los iones, es que los datos termodinámicos son relativos al $H^+(aq)$, a los que, por convenio, se les asigna el valor *cero* para $\Delta H_f°$, $\Delta G_f°$, y $S°$. Esto significa que las entropías tabuladas para los iones no son entropías absolutas como las de los compuestos. Los valores negativos de $S°$ indican simplemente una entropía menor que la del ion $H^+(aq)$.

EJEMPLO 20.8

Cálculo de la constante de equilibrio de una reacción a partir de la variación de energía Gibbs estándar. Determine la constante de equilibrio a 298,15 K para la disolución del hidróxido de magnesio en una disolución ácida.

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$$

Solución

La clave para la resolución de este problema es encontrar un valor de $\Delta G°$ y después utilizar la expresión $\Delta G° = -RT \ln K_{eq}$. Podemos obtener $\Delta G°$ a partir de las energías Gibbs estándar de formación incluidas en el Apéndice D. Observe que no se incluye el término $\Delta G_f°[H^+(aq)]$ porque su valor es cero.

$$\Delta G° = 2\Delta G_f°[H_2O(l)] + \Delta G_f°[Mg^{2+}(aq)] - \Delta G_f°[Mg(OH)_2(s)]$$

$$= 2(-237{,}1 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-454{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-833{,}5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$= -95{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Despejando $\ln K_{eq}$ y K_{eq}.

$$\Delta G° = -RT \ln K_{eq} = -95{,}5 \text{ kJ mol}^{-1} = -95{,}5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{-(-95{,}5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{8{,}3145 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298{,}15 \text{ K}} = 38{,}5$$

$$K_{eq} = e^{38{,}5} = 5 \times 10^{16}$$

El valor de K_{eq} obtenido aquí es la constante de equilibrio termodinámica. De acuerdo con los convenios establecidos, la actividad del $Mg(OH)_2(s)$ y del $H_2O(l)$ es 1, y las actividades de los iones pueden sustituirse por las molaridades.

$$K_{eq} = \frac{a_{Mg^{2+}(aq)} a^2_{H_2O(l)}}{a_{Mg(OH)_2} a^2_{H^+(aq)}} = \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = K_c = 5 \times 10^{16}$$

Ejemplo práctico A: Determine la constante de equilibrio a 298,15 K para la reacción $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$. Compare su respuesta con el valor de K_{sp} del AgI en el Apéndice D.

Ejemplo práctico B: A 298,15 K, ¿es de esperar que el dióxido de manganeso reaccione de modo apreciable con HCl(aq) 1 M para obtener el ion manganeso(II) en disolución y cloro gaseoso?

Cuando una cuestión requiere la utilización de propiedades termodinámicas, es conveniente pensar cualitativamente sobre el problema antes de abordar los cálculos. La disolución del $Mg(OH)_2(s)$ en la disolución ácida considerada en el Ejemplo 20.8 es una reacción ácido-base. Es un ejemplo que utilizamos en el Capítulo 19 para ilustrar el efecto del pH sobre la solubilidad. También se mencionó en el Capítulo 5 como fundamento de la utilización de la "leche de magnesia" como antiácido. Ciertamente, debemos esperar que la reacción sea espontánea. Esto significa que el valor de K_{eq} debe ser grande, que es lo que encontramos en este caso. Si al realizar el cálculo hubiéramos cometido un error en el signo (un error común cuando se utiliza la expresión $\Delta G° = -RT \ln K_{eq}$), habríamos obtenido $K_{eq} = 2 \times 10^{-17}$. Pero hubiéramos visto inmediatamente que la respuesta era incorrecta. Este valor indica una reacción en la que la concentración de productos es extremadamente baja en el equilibrio.

Los datos que se encuentran en el Apéndice D son para 25 °C, y los valores de $\Delta G°$ y K_{eq} obtenidos con estos datos son también a 25 °C. Sin embargo, muchas reacciones químicas se llevan a cabo a temperaturas diferentes de 25 °C, y en la Sección 20.7 aprenderemos a calcular los valores de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas.

20.7 Dependencia de $\Delta G°$ y K_{eq} con la temperatura

En el Capítulo 16 utilizamos el principio de Le Châtelier para hacer predicciones cualitativas del efecto de la temperatura sobre el equilibrio. Ahora podemos establecer una relación *cuantitativa* entre la constante de equilibrio y la temperatura. En el método ilustrado en el Ejemplo 20.9, suponemos que $\Delta H°$ es prácticamente independiente de la temperatura. Aunque las entropías absolutas dependen de la temperatura, suponemos que la *variación* de entropía $\Delta S°$ para una reacción también es independiente de la temperatura. Además, el término "$T\,\Delta S°$" cambia mucho con la temperatura debido al factor temperatura, T. Como resultado, $\Delta G°$ que es igual a $\Delta H° - T\,\Delta S°$, también depende de la temperatura.

EJEMPLO 20.9

Determinación de la relación entre una constante de equilibrio y la temperatura utilizando las ecuaciones de la variación de energía Gibbs. Para la formación de NOCl(g), ¿a qué temperatura el valor de la constante de equilibrio es $K_{eq} = K_p = 1{,}00 \times 10^3$? Los datos para esta reacción a 25 °C son

$$2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$$

$$\Delta G° = -40{,}9\ kJ\ mol^{-1} \qquad \Delta H° = -77{,}1\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta S° = -12{,}3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

Solución

Para determinar una temperatura desconocida a partir de una constante de equilibrio conocida, necesitamos una ecuación en la que aparezcan ambos términos. La ecuación requerida es $\Delta G° = -RT \ln K_{eq}$. Sin embargo, para obtener una temperatura desconocida, necesitamos el

valor de $\Delta G°$ a esa temperatura. Conocemos el valor de $\Delta G°$ a 25 °C (−40,9 kJ/mol), pero también sabemos que este valor será diferente a otras temperaturas. Sin embargo, podemos suponer que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian mucho con la temperatura. Esto significa que podemos obtener un valor de $\Delta G°$ mediante la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$, donde T es la temperatura *desconocida* y los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son los correspondientes a 25 °C. Ahora tenemos dos ecuaciones que podemos igualar. Es decir,

$$\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S° = -RT \ln K_{eq}$$

Podemos agrupar los términos con T a la derecha

$$\Delta H° = T\,\Delta S° - RT \ln K_{eq} = T(\Delta S° - R \ln K_{eq})$$

y obtener T.

$$T = \frac{\Delta H°}{\Delta S° - R \ln K_{eq}}$$

Ahora sustituimos los valores de $\Delta H°$, $\Delta S°$, R, y $\ln K_{eq}$.

$$T = \frac{-77{,}1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{-121{,}3 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} - [8{,}3145 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times \ln(1{,}00 \times 10^3)]}$$

$$= \frac{-77{,}1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{-121{,}3 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} - (8{,}3145 \times 6{,}908) \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}$$

$$= \frac{-77{,}1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{-178{,}7 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} = 431 \text{ K}$$

Aunque hemos mostrado tres cifras significativas en la respuesta, probablemente deberíamos redondear el resultado final sólo a dos cifras significativas. La aproximación de la constancia de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ con la temperatura hace que probablemente no se puedan dar más cifras.

Ejemplo práctico A: Para la formación de $NO_2(g)$ a partir de $NO(g)$ y $O_2(g)$, ¿a qué temperatura será $K_p = 1{,}50 \times 10^2$? Para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ at 25 °C, $\Delta H° = -114{,}1$ kJ mol^{-1} y $\Delta S° = -146{,}5$ J mol^{-1} K^{-1}.

Ejemplo práctico B: Para la reacción $2\,NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,NOCl(g)$, ¿cuál es el valor de K_{eq} a **(a)** 25 °C; **(b)** 75 °C? Utilice los datos del Ejemplo 20.9.

[*Sugerencia:* la solución de la parte (a) puede obtenerse de modo algo más sencillo que la de (b).]

Una alternativa al método indicado en el Ejemplo 20.9 es relacionar directamente la constante de equilibrio y la temperatura, sin una referencia específica a la variación de energía Gibbs. Para hacer esto, empezamos con las dos mismas expresiones que en el Ejemplo 20.9,

$$-RT \ln K_{eq} = \Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$$

y dividimos por $-RT$.

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} \qquad (20.13)$$

Si suponemos que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son constantes, la Ecuación (20.13) es la de una línea recta con una pendiente de $-\Delta H°/R$ y una ordenada en el origen de $\Delta S°/R$. La Tabla 20.3 muestra constantes de equilibrio para la reacción de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar $SO_3(g)$ en función de la inversa de la temperatura kelvin. Los datos de $\ln K_p$ y $1/T$ de la Tabla 20.3 se representan en la Figura 20.12 y conducen a la línea recta esperada.

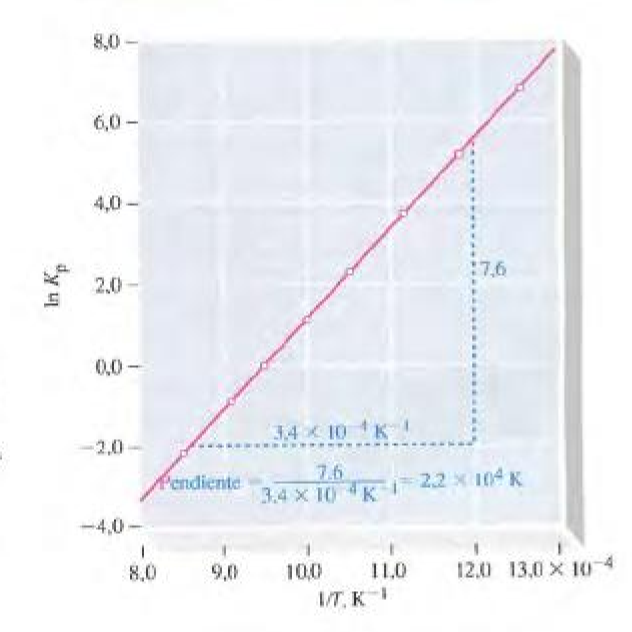
Ahora podemos seguir el procedimiento utilizado en el Apéndice A.4 para obtener la ecuación de Clausius-Clapeyron. Podemos escribir la Ecuación (20.13) dos veces, para dos temperaturas diferentes y con las correspondientes constantes de equilibrio. Ahora, si restamos una ecuación de otra, se obtiene el resultado que se muestra a continuación.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (20.14)$$

RECUERDE
que la Ecuación de Clausius-Clapeyron, (13.2), es precisamente un caso especial de la Ecuación (20.14) en donde las constantes de equilibrio son presiones de vapor de equilibrio y $\Delta H° = \Delta H_{vap}$. ▶

TABLA 20.3 Constantes de equilibrio, K_p, para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ a varias temperaturas

T, K	$1/T$, K^{-1}	K_p	$\ln K_p$
800	$12{,}5 \times 10^{-4}$	$9{,}1 \times 10^{2}$	6,81
850	$11{,}8 \times 10^{-4}$	$1{,}7 \times 10^{2}$	5,14
900	$11{,}1 \times 10^{-4}$	$4{,}2 \times 10^{1}$	3,74
950	$10{,}5 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^{1}$	2,30
1000	$10{,}0 \times 10^{-4}$	$3{,}2 \times 10^{0}$	1,16
1050	$9{,}52 \times 10^{-4}$	$1{,}0 \times 10^{0}$	0,00
1100	$9{,}09 \times 10^{-4}$	$3{,}9 \times 10^{-1}$	−0,94
1170	$8{,}55 \times 10^{-4}$	$1{,}2 \times 10^{-1}$	−2,12



▲ **FIGURA 20.12**
Dependencia de la constante de equilibrio K_p con la temperatura para la reacción
$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$
Este gráfico puede utilizarse para establecer la entalpía de reacción, ΔH° (*véase* la Ecuación 20.13).

$$\text{pendiente} = -\Delta H^\circ/R = 2{,}2 \times 10^4\ \text{K}$$
$$\Delta H^\circ = -8{,}3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 2{,}2 \times 10^4\ \text{K}$$
$$= -1{,}8 \times 10^5\ \text{J mol}^{-1}$$
$$= -1{,}8 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

donde T_2 y T_1 son dos temperaturas kelvin; K_2 y K_1 son las constantes de equilibrio a estas temperaturas; ΔH° es la entalpía de reacción expresada en J mol^{-1} y R es la constante de los gases, expresada como 8,3145 J mol^{-1} K^{-1}. Jacobus van't Hoff (1852-1911) obtuvo la Ecuación (20.14), que se denomina *ecuación de Van't Hoff.*

EJEMPLO 20.10

Relación entre las constantes de equilibrio y la temperatura a través de la ecuación de Van't Hoff. Utilice los datos de la Tabla 20.3 y la Figura 20.12 para hacer una estimación de la temperatura a la que $K_p = 1{,}0 \times 10^6$ para la reacción

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

▶ Por simplicidad, en este desarrollo se han omitido las unidades pero debería ser capaz de mostrar la cancelación adecuada de unidades.

Solución

Seleccione una temperatura y una constante de equilibrio conocidas de la Tabla 20.3, y la variación de entalpía de la reacción, $\Delta H°$, de la Figura 20.12. Los datos que sustituimos en la Ecuación (20.14) son $T_1 = ?$, $K_1 = 1{,}0 \times 10^6$; $T_2 = 800$ K, $K_2 = 9{,}1 \times 10^2$; y $\Delta H° = -1{,}8 \times 10^5$ J mol^{-1}.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{9{,}1 \times 10^2}{1{,}0 \times 10^6} = \frac{-1{,}8 \times 10^5}{8{,}3145}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{800}\right)$$

$$-7{,}00 = -2{,}2 \times 10^4\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{800}\right)$$

$$\frac{-7{,}00}{-2{,}2 \times 10^4} + \frac{1}{800} = \frac{1}{T_1}$$

$$\frac{1}{T_1} = (3{,}2 \times 10^{-4}) + (1{,}25 \times 10^{-3}) = 1{,}57 \times 10^{-3}$$

$$T_1 = \frac{1}{1{,}57 \times 10^{-3}} = 6{,}37 \times 10^2 \text{ K}$$

Ejemplo práctico A: Estime la temperatura a la que $K_p = 5{,}8 \times 10^{-2}$ para la reacción del Ejemplo 20.10. Utilice los datos de la Tabla 20.3 y la Figura 20.12.

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es el valor de K_p para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$ at 235 °C? Utilice los datos de la Tabla 20.3, la Figura 20.12 y la ecuación de Van't Hoff (20.14).

20.8 Reacciones acopladas

Hemos visto dos formas de obtener el producto deseado a partir de una reacción no espontánea: (1) cambio de las condiciones de reacción a otras que hacen que el proceso sea espontáneo, generalmente, variando la temperatura, y (2) producir la reacción por electrólisis. Pero también hay una tercera forma: combinar un par de reacciones, una con ΔG positivo y otra con ΔG negativo, para obtener una reacción neta espontánea. Este par de reacciones se denominan **reacciones acopladas**. Vamos a considerar el ejemplo de la extracción de un metal a partir de su óxido.

Cuando el óxido de cobre(I) se calienta a 673 K, no se obtiene cobre metal. La descomposición del Cu_2O para formar productos en sus estados estándar (por ejemplo, $P_{O_2} = 1{,}00$ bar) es no espontánea a 673 K.

$$Cu_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = +125 \text{ kJ} \tag{20.15}$$

Suponga que esta reacción de descomposición no espontánea está acoplada con la oxidación parcial del carbono a monóxido de carbono, una reacción espontánea. La reacción neta (20.16), debido a su valor negativo de $\Delta G°$, es espontánea cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar.

$$Cu_2O(s) \longrightarrow 2\,Cu(s) + \cancel{\tfrac{1}{2}O_2(g)} \qquad \Delta G°_{673\,K} = +125 \text{ kJ}$$

$$C(s) + \cancel{\tfrac{1}{2}O_2(g)} \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = -175 \text{ kJ}$$

$$Cu_2O(s) + C(s) \longrightarrow 2\,Cu(s) + CO(g) \qquad \Delta G°_{673\,K} = -50 \text{ kJ} \tag{20.16}$$

Atención a... Reacciones acopladas en sistemas biológicos



▲ **Mitocondria y retículo endoplasmático**
Una imagen coloreada de mitocondrias (azul) y retículo endoplasmático rugoso (amarillo), obtenida por micrografía electrónica de barrido en una célula pancreática. Las mitocondrias son las centrales de energía de la célula. Oxidan azúcares y grasas produciendo energía por conversión de ADP en ATP. El retículo endoplasmático rugoso es una red de membranas plegadas y cubiertas con ribosomas (puntos pequeños), donde se sintetizan las proteínas.

Un importante ejemplo de reacción acoplada en los organismos vivos es el metabolismo de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), que convierte difosfato de adenosina (ADP) en trifosfato de adenosina (ATP)* en las mitocondrias de las células (*véase* la Figura 20.13). El ATP se utiliza en los ribosomas para producir proteínas. La reacción de formación de ATP

$$ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow ATP^{4-} + H_2O \qquad \Delta G^\circ = -9{,}2\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Adenosina}-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{P}}-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{P}}-O^-$$

ADP^{3-}

$$\text{Adenosina}-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{P}}-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{P}}-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O^-}{|}}{P}}-O^-$$

ATP^{4-}

es espontánea en condiciones estándar a 37°C. Entonces, ¿por qué necesita la célula utilizar glucosa para obtener ATP? La respuesta es que las células no se encuentran con $[H^+] = 1$ M como requieren las condiciones estándar; de hecho, el pH en una célula es aproximadamente 7. El valor de ΔG estimado para la reacción a este pH, suponiendo que todas las especies se encuentran en concentraciones 1,0 M (lejos de la realidad), es

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln\left(\frac{a_{ATP} a_{H_2O}}{a_{ADP} a_P a_{H^+}}\right)$$

Observe que las reacciones (20.15) y (20.16) no son iguales, aunque en las dos se obtiene Cu(s) como producto. El objetivo de las reacciones acopladas es producir una reacción neta espontánea combinando otros dos procesos: uno no espontáneo y otro espontáneo. Muchos procesos metalúrgicos emplean reacciones acopladas, especialmente aquellos que utilizan carbón o hidrógeno como agentes reductores.

Para mantener la vida, los organismos deben sintetizar moléculas complejas a partir de moléculas más sencillas. Si estas síntesis se llevasen a cabo en reacciones de una sola etapa, generalmente irían acompañadas de un aumento de entalpía, disminución de entropía y aumento de energía Gibbs; en resumen, serían no espontáneas y no se producirían. En los organismos vivos, los cambios de temperatura y la electrólisis no son opciones viables para llevar a cabo los procesos no espontáneos. Aquí, las reacciones acopladas son cruciales, como se describe en el apartado *Atención a...*

* Las fórmulas estructurales de ADP^{3-} y ATP^{4-} están de acuerdo con la discusión de las capas de valencia expandidas de la Sección 11.6. Con frecuencia estas estructuras se escriben con un doble enlace entre P y O por unidad de fosfato.

donde P_i es una abreviatura frecuente de HPO_4^{2-}. Ahora utilizamos $a_{ATP} = a_{ADP} = a_{P_i} = a_{H_2O} = 1$ y $a_{H^+} = 10^{-7}$ para obtener

$$\Delta G = -9{,}2 \text{ kJ mol}^{-1} + 41{,}6 \text{ kJ mol}^{-1} = +32{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En bioquímica, este valor de ΔG se denomina *estado estándar biológico*, designado como $\Delta G^{\circ\prime}$. Así podemos escribir

$$\Delta G = \Delta G^{\circ\prime} + RT \ln\left(\frac{a_{ATP}a_{H_2O}}{a_{ADP}a_{P_i}([H^+]/10^{-7})}\right)$$

Observe que la concentración de protones está dividida por 10^{-7} para obtener la actividad porque hemos modificado la definición de estado estándar.

En condiciones bioquímicas estándar, la conversión de ADP a ATP *no es espontánea*. Como consecuencia, en las células, esta conversión debe acoplarse con otra reacción para proporcionarle la energía necesaria. La reacción, en ausencia de oxígeno (las condiciones dentro de la célula son anaerobias), es la *glicolisis*, un proceso metabólico que convierte la glucosa en el anión lactato. Esta reacción tienen una variación de energía Gibbs estándar bioquímica de -218 kJ mol^{-1}. En la célula, el acoplamiento de esta conversión implica diez reacciones químicas que son catalizadas por enzimas y forman 2 moles de ATP. El proceso neto puede representarse por dos etapas.

$$\text{glucosa} \longrightarrow 2\ \text{lactato}^- + 2\ H^+ \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

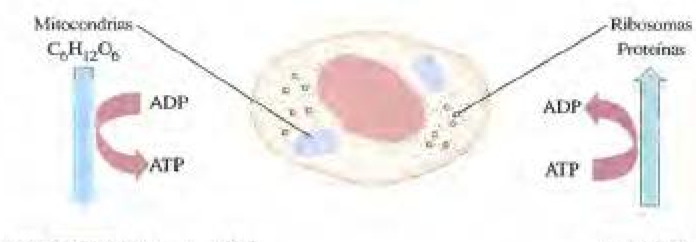
$$2\ ADP^{3-} + 2\ HPO_4^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow 2\ ATP^{4-} + 2\ H_2O \qquad \Delta G^{\circ\prime} = 2 \times 32{,}4 = 64{,}8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{glucosa} + 2\ ADP^{3-} + 2\ HPO_4^{2-} \longrightarrow 2\ \text{lactato}^- + 2\ ATP^{4-} + 2\ H_2O \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -153 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por tanto, la reacción neta es espontánea. El acoplamiento de la oxidación parcial de glucosa vía la glicolisis es espontánea y proporciona una fuente de ATP. Entonces el ATP se utiliza en la formación de proteínas. Es decir, la reacción,

$$ATP^{4-} + H_2O \longrightarrow ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ \qquad \Delta G^{\circ} = -32{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

se acopla con una reacción no espontánea para producir una proteína en un ribosoma, como se indica en la Figura 20.13.



▲ **FIGURA 20.13**
Esquema de reacciones acopladas en una célula

Resumen

Todos los cambios espontáneos producen un aumento en la entropía del universo. La variación de entropía de un sistema, ΔS, puede determinarse matemáticamente si la reacción es reversible. Después, la variación de entropía se iguala a la cantidad de calor intercambiada reversiblemente con los alrededores, dividida por la temperatura kelvin. Es decir, $\Delta S = q_{rev}/T$. Para un cambio de fase en equilibrio, esta expresión se convierte en $\Delta S_{tr} = \Delta H_{tr}/T_{tr}$. Pueden asignarse valores absolutos de entropía a las sustancias. Esto es posible gracias al tercer principio de la termodinámica, que toma como cero la entropía de un cristal puro perfecto a 0 K.

Un criterio de espontaneidad basado únicamente en el propio sistema, es que la energía Gibbs, G, disminuya, es decir, $\Delta G < 0$. En el equilibrio, $\Delta G = 0$. La variación de energía Gibbs está relacionada con las variaciones de entalpía y entropía a través de la expresión $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$.

La variación de energía Gibbs estándar, ΔG° se basa en la conversión de reactivos en sus estados estándar a productos en sus estados estándar. Los datos de energía Gibbs tabulados son normalmente energías Gibbs molares estándar de formación, ΔG_f°, normalmente a 298,15 K (25 °C). Puede determinarse la variación de energía Gibbs de un proceso para cualquier composición utilizando $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$. El signo de ΔG, no de ΔG°, determina la espontaneidad de una reacción, excepto para condiciones estándar, donde $\Delta G = \Delta G^{\circ}$.

La relación entre la variación de energía Gibbs estándar y la constante de equilibrio para una reacción es $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$. La constante, K_{eq}, se denomina constante de equilibrio termodinámica. Se basa en las actividades de reactivos y productos, pero estas actividades pueden relacionarse con las molaridades de la disolución y las presiones parciales de los gases mediante unos convenios sencillos.

Los procesos no espontáneos pueden hacerse espontáneos por acoplamiento con reacciones espontáneas aprovechando la propiedad de G como función de estado. Las reacciones acopladas tienen lugar en procesos metalúrgicos y transformaciones bioquímicas.

A partir de la relación entre la variación de energía de Gibbs estándar y la constante de equilibrio, se obtiene la ecuación de Van't Hoff, que relaciona la constante de equilibrio con la temperatura. Con esta ecuación es posible utilizar los datos tabulados a 25 °C para determinar las constantes de equilibrio no sólo a 25 °C sino también a otras temperaturas.

Ejemplo de recapitulación

La síntesis de metanol es de gran importancia porque el metanol puede utilizarse directamente como combustible de motores, mezclado con gasolina para su uso como combustible o convertido en otros compuestos orgánicos. La reacción de síntesis, que se lleva a cabo aproximadamente a 500 K, es la siguiente

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

¿Cuál es el valor de K_p a 500 K?

1. *Determine $\Delta H°$ y $\Delta G°$ a 298 K.* Necesitamos $\Delta G°$ para que podamos calcular K_p a partir de él, y necesitamos $\Delta H°$ para utilizarlo en la ecuación de Van't Hoff (20.14). Necesitamos establecer estos valores a partir de datos tabulados, y las tabulaciones están invariablemente a 298,15 K. Los datos del Apéndice D se han escrito debajo de la siguiente ecuación.

	$CO(g)$	$+\ 2\,H_2(g)$	$\rightleftharpoons\ CH_3OH(g)$
$\Delta H_f°$, kJ mol^{-1}	−110,5	0	−200,7
$\Delta G_f°$, kJ mol^{-1}	−137,2	0	−162,0

$$\Delta H° = 1\text{ mol } CH_3OH \times (-200{,}7\text{ kJ/mol } CH_3OH) - 1\text{ mol CO} \times (-110{,}5\text{ kJ/mol CO}) = -90{,}2\text{ kJ}$$

$$\Delta G° = 1\text{ mol } CH_3OH \times (-162{,}0\text{ kJ/mol } CH_3OH) - 1\text{ mol CO} \times (-137{,}2\text{ kJ/mol CO}) = -24{,}8\text{ kJ}$$

2. *Calcule K_p a 298 K.* Para este cálculo utilizamos $\Delta G°$ a 298 K, que es igual a $-24{,}8 \times 10^3$ J mol^{-1}, en la expresión $\Delta G° = -RT \ln K_p$.

$$\ln K_p = -\Delta G°/RT = \frac{-(-24{,}8 \times 10^3\text{ J mol}^{-1})}{8{,}3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 298\text{ K}} = 10{,}0$$

$$K_p = e^{10{,}0} = 2{,}2 \times 10^4$$

3. *Calcule K_p a 500 K.* Utilice la ecuación de Van't Hoff con $K_p = 2{,}2 \times 10^4$ a 298 K y $\Delta H° = -90{,}2 \times 10^3$ J mol^{-1}. Obtenga K_p a 500 K.

$$\ln\frac{K_p}{2{,}2 \times 10^4} = \frac{-90{,}2 \times 10^3\text{ J mol}^{-1}}{8{,}3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}\left(\frac{1}{298\text{ K}} - \frac{1}{500\text{ K}}\right) = -14{,}7$$

$$\frac{K_p}{2{,}2 \times 10^4} = e^{-14{,}7} = 4 \times 10^{-7} \qquad K_p = 9 \times 10^{-3}$$

Términos clave

constante de equilibrio termodinámica, K_{eq} (20.6)
energía Gibbs de formación estándar, $\Delta G_f°$ (20.5)
energía Gibbs, G (20.4)
entropía, S (20.2)
entropía molar estándar, $S°$ (20.3)
proceso espontáneo (20.1)
proceso no espontáneo (20.1)
proceso reversible (20.2)
reacciones acopladas (20.8)
regla de Trouton (20.3)
segundo principio de la termodinámica (20.4)
tercer principio de la termodinámica (20.3)
variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$ (20.5)
variación de energía Gibbs, ΔG (20.4)
variación de entropía, ΔS (20.2)

Cuestiones de repaso

1. Defina con sus propias palabras los siguientes símbolos: (a) ΔS_{univ}; (b) $\Delta G_f°$; (c) K_{eq}.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o fenómenos: (a) entropía molar absoluta; (b) proceso reversible; (c) regla de Trouton; (d) cálculo de una constante de equilibrio a partir de datos termodinámicos tabulados.
3. Explique las diferencias importantes entre cada una de las parejas siguientes: (a) proceso espontáneo y no espontáneo; (b) el segundo y tercer principio de la termodinámica; (c) ΔG y $\Delta G°$.
4. Indique si espera que la entropía del sistema aumente o disminuya en cada una de las siguientes reacciones. Si no puede indicarlo simplemente con la ecuación, explique por qué.
   (a) $CCl_4(l) \longrightarrow CCl_4(g)$
   (b) $CuSO_4 \cdot 3\,H_2O(s) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s)$
   (c) $SO_3(g) + H_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g)$
   (d) $H_2S(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + SO_2(g)$
   (ecuaciones sin ajustar)
5. ¿Qué sustancia de cada una de las siguientes parejas espera que tenga una entropía mayor? Justifique su respuesta.
   (a) A 75 °C y 1 atm: 1 mol de $H_2O(l)$ *o* 1 mol de $H_2O(g)$;
   (b) A 5 °C y 1 atm: 50,0 g de Fe(s) *o* 0,80 mol de Fe(s);
   (c) 1 mol de Br_2(l, 1 atm, 8 °C) *o* 1 mol de Br_2(s, 1 atm, −8 °C);
   (d) 0,312 mol de SO_2(g, 0,110 atm, 32,5 °C) *o* 0,284 mol de O_2(g, 15,0 atm, 22,3 °C).
6. A partir de los datos proporcionados, indique cuál de los cuatro casos de la Tabla 20.1 se aplica en cada una de las siguientes reacciones.
   (a) $H_2(g) \longrightarrow 2\,H(g)$ $\quad \Delta H° = +436{,}0$ kJ
   (b) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$ $\quad \Delta H° = -197{,}8$ kJ
   (c) $N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2(g)$ $\quad \Delta H° = -95{,}40$ kJ
   (d) $N_2(g) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NCl_3(l)$ $\quad \Delta H° = +230$ kJ
7. ¿Cuál de los siguientes cambios de una propiedad termodinámica espera encontrar en la reacción $Br_2(g) \longrightarrow 2\,Br(g)$ *a cualquier temperatura*? Justifíquelo. (a) $\Delta H < 0$; (b) $\Delta S > 0$; (c) $\Delta G < 0$; (d) $\Delta S < 0$.
8. Si una reacción sólo puede producirse por electrólisis, ¿cuál de los siguientes cambios de una propiedad termodinámica *debe* aplicarse? Justifique su respuesta. (a) $\Delta H > 0$; (b) $\Delta S > 0$; (c) $\Delta G = \Delta H$; (d) $\Delta G > 0$.
9. Si $\Delta G° = 0$ para una reacción, ¿cuál de las siguientes expresiones debe ser cierta también? Justifique su respuesta. (a) $\Delta H° = 0$; (b) $\Delta S° = 0$; (c) $K_{eq} = 0$; (d) $K_{eq} = 1$.

10. A partir de los datos dados en la siguiense tabla, determine $\Delta S°$ para la reacción $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$. Todos los datos son a 298 K.

	$\Delta H_f°$	$\Delta G_f°$
$NH_3(g)$	$-46,11$ kJ mol^{-1}	$-16,48$ kJ mol^{-1}
$HCl(g)$	$-92,31$	$-95,30$
$NH_4Cl(s)$	$-314,4$	$-202,9$

11. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25 °C.
(a) $C_2H_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
(b) $2\,SO_3(g) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + O_2(g)$
(c) $Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g)$
(d) $2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$

12. Si se dibujara un gráfico semejante al de la Figura 20.9 para el proceso $I_2(s) \longrightarrow I_2(l)$ at 1 atm,
(a) ¿A qué temperatura se cortarían las dos rectas? (*Sugerencia*: utilice también la Figura 13.18).
(b) ¿Cuál sería el valor de $\Delta G°$ a esta temperatura? Justifique la respuesta.

13. A partir de los siguientes datos, determine $\Delta S°$ (en J mol^{-1} K^{-1}) para cada cambio de fase.
(a) La ebullición de HCl(l) a $-85,05$ °C y 1 atm; $\Delta H°_{vap} = 3,86$ kcal mol^{-1}
(b) La fusión de Na(s) a 97,82 °C; $\Delta H°_{fus} = 27,05$ cal/g

14. Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio termodinámicas de las siguientes reacciones. ¿Corresponde alguna de estas expresiones a K_c o K_p?
(a) $2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(b) $MgSO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + SO_2(g)$
(c) $HC_2H_3O_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$
(d) $2\,NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$
(e) $MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g)$

15. Para la reacción $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$, $K_p = 2,45 \times 10^{-7}$ a 1000 K. ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ a 1000 K?

16. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de K_p a 298 K para la reacción $N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$.

17. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de $\Delta G°$ y K_{eq} a 298 K para las siguientes reacciones. (*Nota*: las ecuaciones no están ajustadas.)
(a) $HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + Cl_2(g)$
(b) $Fe_2O_3(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + H_2O(g)$
(c) $Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag_2SO_4(s)$

18. En el Ejemplo 20.1 no se pudo deducir, examinando la reacción, si el valor de $\Delta S°$ para dicha reacción $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ debería ser positiva o negativa. Utilice los datos del Apéndice D para obtener $\Delta S°$ a 298 K.

19. *Sin realizar cálculos*, indique si espera que alguna de las siguientes reacciones se produzca de modo apreciable a 298 K. (*Sugerencia*: ¿cuál es el valor de $\Delta G°$ para cada reacción?)
(a) Conversión de oxígeno diatómico a ozono:
$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$$
(b) Disociación de N_2O_4 a NO_2:
$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
(c) Formación de BrCl:
$$Br_2(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,BrCl(g)$$

20. ¿Cuál debe ser la temperatura si la siguiente reacción tiene $\Delta G° = -45,5$ kJ, $\Delta H° = -24,8$ kJ, y $\Delta S° = 15,2$ J K^{-1}?
$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

21. Para la reacción $2\,N_2O_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2O_5(g)$, utilice los datos del Apéndice D para establecer:
(a) $\Delta G°$ a 298 K para la reacción tal como está escrita.
(b) El valor de K_p a 298 K.

22. Utilice los datos del Apéndice D para establecer las siguientes propiedades termodinámicas a 298 K, para la reacción
$$2\,NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g):$$
(a) $\Delta S°$; **(b)** $\Delta H°$; **(c)** $\Delta G°$; **(d)** K_{eq}.

23. Una posible reacción para convertir metanol en etanol es
$$CO(g) + 2\,H_2(g) + CH_3OH(g) \longrightarrow C_2H_5OH(g) + H_2O(g)$$
(a) Utilice los datos del Apéndice D para calcular $\Delta H°$, $\Delta S°$, y $\Delta G°$ para esta reacción a 25 °C.
(b) Esta reacción, ¿está favorecida termodinámicamente a altas o bajas temperaturas? ¿A altas o bajas presiones? Justifique su respuesta.
(c) Estime el valor de K_p para esta reacción a 750 K.

24. Estime el valor de K_p a 100 °C para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$. Utilice los datos de la Tabla 20.3 y la Figura 20.12.

Ejercicios

Cambio espontáneo, entropía y desorden

25. Indique si cada uno de los siguientes cambios representa un aumento o disminución de la entropía de un sistema y justifique su razonamiento: **(a)** la congelación del etanol; **(b)** la sublimación del hielo seco; **(c)** la combustión de un combustible de cohetes.

26. Clasifique los cambios de entropía, ΔS, de los procesos siguientes, todos a 25 °C, en el orden creciente esperado, y explique su razonamiento:
(a) H_2O(l, 1 atm) $\longrightarrow$ H_2O(g, 1 atm);
(b) CO_2(s, 1 atm) $\longrightarrow$ CO_2(g, 10 mmHg);
(c) H_2O(l, 1 atm) $\longrightarrow$ H_2O(g, 10 mmHg).

27. Utilice las ideas de este capítulo para explicar esta famosa frase atribuida a Rudolf Clausius (1865). "Die Energie der Welt ist konstant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu." ("La energía del universo es constante; la entropía del universo aumenta hacia un máximo").

28. Comente las dificultades para resolver los problemas medioambientales de contaminación desde el punto de vista de los cambios de entropía asociados con la formación de contaminantes y con su eliminación del medioambiente.

29. Para cada una de las siguientes reacciones, indique si ΔS de la reacción debe ser positiva o negativa. Si no es posible determinar el signo de ΔS a partir de la información dada, indique por qué.
(a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$
(b) $2\ HgO(s) \longrightarrow 2\ Hg(l) + O_2(g)$
(c) $2\ NaCl(l) \longrightarrow 2\ Na(l) + Cl_2(g)$
(d) $Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$
(e) $Si(s) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$

30. ¿Cómo definiría una entropía de formación por analogía con ΔH_f° y ΔG_f°? ¿Qué compuesto piensa que tiene la entropía de formación mayor? $CH_4(g)$, $CH_3CH_2OH(l)$, o $CS_2(l)$? Primero haga una predicción cualitativa. Después compruebe su predicción con los datos del Apéndice D.

Cambios de fase

31. En el Ejemplo 20.2 utilizamos ΔH°_{vap} y ΔS°_{vap} para el agua a 100 °C.
(a) Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de estas dos magnitudes a 25 °C.
(b) A partir de sus conocimientos sobre la estructura del agua líquida, explique las diferencias en los valores de ΔH°_{vap} y ΔS°_{vap} entre 25 °C y 100 °C.

32. El pentano es uno de los hidrocarburos más volátiles en la gasolina. Las entalpías de formación del pentano a 298,15 K son: $\Delta H_f^\circ[C_5H_{12}(l)] = -173{,}5\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta H_f^\circ[C_5H_{12}(g)] = -146{,}9\ kJ\ mol^{-1}$.
(a) Estime el punto de ebullición normal del pentano.
(b) Estime ΔG° para la evaporación del pentano a 298 K.
(c) Comente el significado del signo de ΔG° a 298 K.

33. ¿Cuál de las siguientes sustancias espera que obedezca mejor la regla de Trouton: HF, $C_6H_5CH_3$ (tolueno), o CH_3OH (metanol)? Justifique su respuesta.

34. Estime el punto de ebullición normal del bromo, Br_2, de la siguiente forma: Determine ΔH°_{vap} para el Br_2 con los datos del Apéndice D. Suponga que ΔH°_{vap} permanece constante y que obedece la regla de Trouton.

35. ¿En qué intervalo de temperatura puede establecerse el equilibrio siguiente? Justifíquelo.

$$H_2O(l,\ 0{,}50\ atm) \rightleftharpoons H_2O(g,\ 0{,}50\ atm)$$

36. Recurra a las Figuras 13.19 y 20.9. ¿Cuál de la siguientes sustancias tiene la energía Gibbs más baja a 1 atm y −60 °C: dióxido de carbono sólido, líquido o gas? Justifíquelo.

Energía Gibbs y cambio espontáneo

37. Indique cuál de los cuatro casos de la Tabla 20.1 se aplica a cada una de las siguientes reacciones. Si no puede decidir solamente con la información dada, indique por qué.
(a) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g) \quad \Delta H^\circ = -87{,}9\ kJ$
(b) $CO_2(g) + H_2(g) \longrightarrow CO(g) + H_2O(g) \quad \Delta H^\circ = +41{,}2\ kJ$
(c) $NH_4CO_2NH_2(s) \longrightarrow 2\ NH_3(g) + CO_2(g) \quad \Delta H^\circ = +159{,}2\ kJ$

38. Indique cuál de los cuatro casos de la Tabla 20.1 se aplica a cada una de las siguientes reacciones. Si no puede decidir solamente con la información dada, indique por qué.
(a) $H_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(g) \quad \Delta H^\circ = +105{,}5\ kJ$
(b) $C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g) \quad \Delta H^\circ = -3135\ kJ$
(c) $NO(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow NOCl(g) \quad \Delta H^\circ = -38{,}54\ kJ$

39. Para una mezcla de gases ideales (*véase* la Figura 20.2), explique si espera un valor positivo, negativo o cero para ΔH, ΔS y ΔG.

40. ¿Qué valores de ΔH, ΔS y ΔG pueden esperarse para la formación de una disolución ideal de componentes líquidos? (Es decir, indique si cada valor es positivo, negativo o cero).

41. Explique por qué:
(a) Algunas reacciones exotérmicas no se producen espontáneamente.
(b) Algunas reacciones en las que aumenta la entropía del sistema tampoco ocurren espontáneamente.

42. Explique por qué es de esperar que una reacción del tipo $AB(g) \longrightarrow A(g) + B(g)$ sea siempre espontánea a temperaturas *altas* y no a temperaturas bajas.

Variación de energía Gibbs estándar

43. Para la reacción $2\ PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ POCl_3(l)$, $\Delta H^\circ = -620{,}2\ kJ$ a 298 K y las entropías molares estándar son $PCl_3(g)$, $311{,}8\ J\ K^{-1}$; $O_2(g)$, $205{,}1\ J\ K^{-1}$; y $POCl_3(l)$, $222{,}4\ J\ K^{-1}$. Determine **(a)** ΔG° a 298 K y **(b)** si la reacción se produce espontáneamente en sentido directo o inverso cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar.

44. Para la reacción $2\ H^+(aq) + 2\ Br^-(aq) + 2\ NO_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\ HNO_2(aq)$, $\Delta H^\circ = -61{,}6\ kJ$ a 298 K y las entropías molares estándar son $H^+(aq)$, $0\ J\ K^{-1}$; $Br^-(aq)$, $82{,}4\ J\ K^{-1}$; $NO_2(g)$, $240{,}1\ J\ K^{-1}$; $Br_2(l)$, $152{,}2\ J\ K^{-1}$; $HNO_2(aq)$, $135{,}6\ J\ K^{-1}$. Determine **(a)** ΔG° a 298 K y **(b)** si la reacción se produce espontáneamente en sentido directo o inverso cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar.

45. Las siguientes variaciones de energía Gibbs estándar se dan a 25 °C.
(1) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g) \quad \Delta G^\circ = -33{,}0\ kJ$

(2) $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$ $\Delta G° = -1010,5$ kJ
(3) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$ $\Delta G° = +173,1$ kJ
(4) $N_2(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta G° = +102,6$ kJ
(5) $2\ N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2O(g)$ $\Delta G° = +208,4$ kJ

Combine las ecuaciones anteriores, de forma adecuada, para obtener los valores de $\Delta G°$ para cada una de las siguientes reacciones.

(a) $N_2O(g) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ $\Delta G° = ?$
(b) $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$ $\Delta G° = ?$
(c) $2\ NH_3(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + 3\ H_2O(l)$ $\Delta G° = ?$

¿Cuál de las reacciones, **(a)**, **(b)**, y **(c)** tiende a producirse de forma completa a 25 °C y cuál alcanzaría una situación de equilibrio con cantidades significativas de todos los reactivos y productos presentes?

46. Las siguientes variaciones de energía Gibbs estándar se dan a 25 °C.
(1) $SO_2(g) + 3\ CO(g) \longrightarrow COS(g) + 2\ CO_2(g)$ $\Delta G° = -246,4$ kJ
(2) $CS_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow COS(g) + H_2S(g)$ $\Delta G° = -41,5$ kJ
(3) $CO(g) + H_2S(g) \longrightarrow COS(g) + H_2(g)$ $\Delta G° = +1,4$ kJ
(4) $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ $\Delta G° = -28,6$ kJ

Combine las ecuaciones anteriores, de forma adecuada, para obtener los valores de $\Delta G°$ para las siguientes reacciones.

(a) $COS(g) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow SO_2(g) + CO(g) + 2\ H_2(g)$ $\Delta G° = ?$
(b) $COS(g) + 3\ H_2O(g) \longrightarrow SO_2(g) + CO_2(g) + 3\ H_2(g)$ $\Delta G° = ?$
(c) $COS(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2S(g)$ $\Delta G° = ?$

¿Cuál de las reacciones, **(a)**, **(b)**, y **(c)** es espontánea en el sentido directo cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar?

47. Escriba una ecuación para la reacción de combustión de un mol de benceno, $C_6H_6(l)$, y utilice los datos del Apéndice D para determinar $\Delta G°$ a 298 K, si los productos de la combustión son **(a)** $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, y **(b)** $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. Describa cómo podría determinar la *diferencia* entre los valores obtenidos en (a) y (b) sin tener que escribir la ecuación de combustión o determinar valores de $\Delta G°$ para las reacciones de combustión.

48. Utilice las entropías molares del Apéndice D, junto con los siguientes datos, para obtener una estimación de la energía de disociación de la molécula de F_2.

$$F_2(g) \longrightarrow 2\ F(g) \qquad \Delta G° = 123,9 \text{ kJ}$$

Compare su resultado con el valor de la Tabla 11.3.

49. Valore la posibilidad de producirse la reacción

$$N_2H_4(g) + 2\ OF_2(g) \rightleftharpoons N_2F_4(g) + 2\ H_2O(g)$$

obteniendo cada una de las cantidades siguientes para esta reacción a 25 °C.
(a) $\Delta S°$ (La entropía molar estándar de N_2F_4 (g) es 301,2 J K^{-1}).
(b) $\Delta H°$ (Utilice los datos de la Tabla 11.3 y las energías de enlace de F—O y N—F de 222 y 301 kJ mol^{-1}, respectivamente).
(c) $\Delta G°$
¿Es posible la reacción? Si lo es, ¿está favorecida a altas o bajas temperaturas?

50. El nitrato de amonio sólido se descompone a óxido de dinitrógeno gas y agua líquida. ¿Qué valor toma $\Delta G°$ a 298 K? ¿Está favorecida la reacción de descomposición a temperaturas por encima o por debajo de 298 K?

La constante de equilibrio termodinámica

51. Para una de las siguientes reacciones, $K_c = K_p = K_{eq}$. Identifique esta reacción y para las otras dos indique la relación entre K_c, K_p, y K_{eq}. Justifíquelo.
(a) $2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$
(b) $HI(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ I_2(g)$
(c) $NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(l)$

52. El $H_2(g)$ se puede obtener haciendo pasar vapor de agua sobre hierro caliente: $3\ Fe(s) + 4\ H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\ H_2(g)$.
(a) Escriba una expresión para la constante de equilibrio termodinámica de esta reacción.
(b) Explique por qué la presión parcial del $H_2(g)$ es independiente de las cantidades presentes de Fe(s) y $Fe_3O_4(s)$.
(c) ¿Podemos llegar a la conclusión de que la producción de $H_2(g)$ a partir de $H_2O(g)$ puede llevarse a cabo independientemente de las proporciones de Fe(s) y $Fe_3O_4(s)$ presentes? Justifíquelo.

Relaciones entre ΔG, $\Delta G°$, Q y K_{eq}

53. Utilice los datos termodinámicos a 298 K para decidir en qué sentido es espontánea la reacción

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

cuando las presiones parciales de SO_2, O_2 y SO_3 son $1,0 \times 10^{-4}$, 0,20, y 0,10 atm, respectivamente.

54. Utilice los datos termodinámicos a 298 K para decidir en qué sentido es espontánea la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ HCl(g)$$

cuando las presiones parciales de H_2, Cl_2 y HCl son todas igual a 0,5 atm.

55. La variación de la energía Gibbs estándar para la reacción

$$CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

es 27,07 kJ mol^{-1} a 298 K. Utilice esta magnitud termodinámica para decidir en qué sentido es espontánea la reacción cuando las concentraciones de $CH_3CO_2H(aq)$, $CH_3CO_2^-(aq)$, y $H_3O^+(aq)$ son 0,10 M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, y $1,0 \times 10^{-3}$ M, respectivamente.

56. La variación de la energía Gibbs estándar para la reacción

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

es 29,05 kJ mol^{-1} a 298 K. Utilice esta magnitud termodinámica para decidir en qué sentido es espontánea la reacción cuando las concentraciones de $NH_3(aq)$, $NH_4^+(aq)$, y $OH^-(aq)$ son 0,10 M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, y $1,0 \times 10^{-3}$ M, respectivamente.

57. Para la reacción $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$, son correctas todas las ecuaciones siguientes, menos una. ¿Cuál es *incorrecta* y por qué? **(a)** $K_{eq} = K_p$; **(b)** $\Delta S° = (\Delta G° - \Delta H°)/T$; **(c)** $K_p = e^{-\Delta G°/RT}$; **(d)** $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$.

58. ¿Por qué es $\Delta G°$ una propiedad tan importante en una reacción química, incluso si la reacción se produce en condiciones *no estándar*?

59. Una mezcla en equilibrio a 1000 K de la reacción $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ contiene 0,276 mol de H_2, 0,276 mol de CO_2, 0,224 mol de CO y 0,224 mol de H_2O.
(a) ¿Cuál es el valor de K_p a 1000 K?
(b) Calcule $\Delta G°$ a 1000 K. ¿En qué sentido se producirá una reacción neta espontánea si se mezclan a 1000 K los siguientes moles: 0,0750 mol CO_2, 0,095 mol H_2, 0,0340 mol CO y 0,0650 mol H_2O?

60. Para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$, $K_c = 2,8 \times 10^2$ a 1000 K.
(a) ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ a 1000 K?
(*Sugerencia*: ¿cuál es el valor de K_p?)
(b) Si se mezclan 0,40 mol de SO_2, 0,18 mol de O_2, y 0,72 mol de SO_3 en un matraz de 2,50 L, a 1000 K, ¿en qué sentido se producirá una reacción neta?

61. Para las siguientes reacciones en equilibrio calcule el valor de $\Delta G°$ a la temperatura indicada.
(*Sugerencia*: ¿cuál es la relación entre cada constante de equilibrio y una constante de equilibrio termodinámica, K_{eq}?)
(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ $K_c = 50,2$ a 445 °C
(b) $N_2O(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ $K_c = 1,7 \times 10^{-13}$ a 25 °C
(c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ $K_c = 4,61 \times 10^{-3}$ a 25 °C
(d) $2\,Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+}(aq) + 2\,Hg^{2+}(aq)$ $K_c = 9,14 \times 10^{-6}$ a 25 °C

62. Para la disolución de $Mg(OH)_2(s)$ en medio ácido pueden escribirse dos ecuaciones diferentes.

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta G° = -95,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{2}Mg(OH)_2(s) + H^+(aq) \rightleftharpoons \frac{1}{2}Mg^{2+}(aq) + H_2O(l) \qquad \Delta G° = -47,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) Explique por qué estas dos ecuaciones tienen valores diferentes de $\Delta G°$.
(b) Los valores de K_{eq} determinados para esas dos ecuaciones, ¿serán los mismos o diferentes? Explíquelo.
(c) Las solubilidades del $Mg(OH)_2(s)$ en una disolución reguladora a pH = 8,5 ¿dependerán de cuál de las dos ecuaciones se utiliza en el cálculo? Explíquelo.

63. Para la reacción $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ a 298 K, $\Delta G_f°[CO(g)] = -137,2$ kJ/mol y $K_p = 6,5 \times 10^{11}$. Utilice estos datos para determinar $\Delta G_f°[COCl_2(g)]$, y compare su resultado con el valor del Apéndice D.

64. Utilice los datos del Apéndice D para determinar los valores de K_{sp} para los siguientes solutos poco solubles: **(a)** AgBr; **(b)** $CaSO_4$; **(c)** $Fe(OH)_3$.
(*Sugerencia*: comience escribiendo las expresiones del equilibrio de solubilidad.)

65. Para establecer la ley de conservación de la masa, Lavoisier estudió cuidadosamente la descomposición del óxido de mercurio(II): $HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$.
A 25 °C, $\Delta H° = +90,83$ kJ y $\Delta G° = +58,54$ kJ.
(a) Demuestre que la presión parcial de $O_2(g)$ en equilibrio con HgO(s) y Hg(l) a 25 °C es extremadamente baja.
(b) ¿Qué condiciones supone que utilizó Lavoisier para obtener cantidades importantes de oxígeno?

66. Actualmente, el CO_2 está siendo estudiado como una fuente de átomos de carbono para sintetizar compuestos orgánicos. Una reacción posible implica la conversión de CO_2 a metanol, CH_3OH.

$$CO_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$$

Con la ayuda de los datos del Apéndice D, determine
(a) si esta reacción se produce con un rendimiento importante a 25 °C.
(b) si la producción de $CH_3OH(g)$ está favorecida por el aumento o la disminución de la temperatura respecto a 25 °C.
(c) el valor de K_p para esta reacción a 500 K.
(d) la presión parcial del $CH_3OH(g)$ en equilibrio si el $CO_2(g)$ y $H_2(g)$, cada uno inicialmente a una presión parcial de 1 atm, reaccionan a 500 K.

Dependencia de $\Delta G°$ y K_{eq} con la temperatura

67. La síntesis del amoníaco por el proceso Haber tiene lugar por la reacción a 400 °C, $N_2(g) + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$. Utilice los datos del Apéndice D, suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ apenas cambian en el intervalo de temperatura desde 25 a 400 °C, y estime el valor de K_p a 400 °C.

68. Utilice los datos del Apéndice D para determinar **(a)** $\Delta H°$, $\Delta S°$, y $\Delta G°$ a 298 K y **(b)** K_p a 875 K para la reacción de desplazamiento del gas de agua, utilizada comercialmente para producir $H_2(g)$: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$.
(*Sugerencia*: suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ apenas cambian en ese intervalo de temperatura.)

69. En el Ejemplo 20.10 utilizamos la ecuación de Van't Hoff para determinar la temperatura a la que $K_p = 1,0 \times 10^6$ para la reacción $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$. Obtenga otra estimación de esta temperatura con los datos del Apéndice D y las ecuaciones (20.8) y (20.12). Compare su resultado con el obtenido en el Ejemplo 20.10.

70. Las siguientes constantes de equilibrio han sido determinadas para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$: $K_p = 50{,}0$ a 448 °C y 66,9 a 350 °C. Utilice estos datos para estimar $\Delta H°$ para la reacción.

71. Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$, $\Delta H° = +57{,}2$ kJ mol^{-1} y $K_p = 0{,}113$ a 298 K.
(a) ¿Cuál es el valor de K_p a 0 °C?
(b) ¿A qué temperatura será $K_p = 1{,}00$?

72. Utilice los datos del Apéndice D y la ecuación de Van't Hoff (20.14) para estimar un valor de K_p a 100 °C para la reacción $2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$.
(*Sugerencia:* determine primero K_p a 25 °C. ¿Cuál es $\Delta H°$ para la reacción?)

73. Para la reacción

$$CO(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g),$$
$$K_p = 2{,}15 \times 10^{11} \text{ a } 200\ °C$$
$$K_p = 4{,}56 \times 10^{8} \text{ a } 260\ °C$$

determine $\Delta H°$ utilizando la ecuación de Van't Hoff. (20.14), y utilizando los datos tabulados del Apéndice D. Compare los dos resultados, y comente la bondad de la suposición de que $\Delta H°$ es prácticamente independiente de la temperatura en este caso.

74. El carbonato de sodio, una sustancia química importante utilizada en la producción de vidrio, se obtiene a partir del hidrógeno carbonato de sodio por la reacción

$$2\ NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Los datos para la variación de K_p con la temperatura para esta reacción son $K_p = 1{,}66 \times 10^{-5}$ a 30 °C; $3{,}90 \times 10^{-4}$ a 50 °C; $6{,}27 \times 10^{-3}$ a 70 °C; y $2{,}31 \times 10^{-1}$ a 100 °C.
(a) Represente un gráfico semejante al de la Figura 20.12 y determine $\Delta H°$ para la reacción.
(b) Calcule la temperatura a la que la presión total del gas sobre una mezcla de $NaHCO_3(s)$ y $Na_2CO_3(s)$ es de 2,00 atm.

Reacciones acopladas

75. El titanio se obtiene por la reducción de $TiCl_4(l)$ que, a su vez, se produce a partir del mineral rutilo (TiO_2).
(a) Con los datos del Apéndice D determine $\Delta G°$ a 298 K para la reacción

$$TiO_2(s) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(l) + O_2(g)$$

(b) Demuestre que la conversión de $TiO_2(s)$ a $TiCl_4(l)$, con reactivos y productos en sus estados estándar, es espontánea a 298 K si la reacción en **(a)** está acoplada con la reacción

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

76. A continuación se dan algunas energías Gibbs de formación estándar, $\Delta G_f°$, por mol de óxido metálico a 1000 K: NiO, −115 kJ; MnO, −280 kJ; TiO_2, −630 kJ. La energía Gibbs de formación estándar del CO a 1000 K es −250 kJ por mol de CO. Utilice el método de reacciones acopladas (Sección 20.8) para determinar cuál de estos óxidos metálicos puede ser reducido al metal por una reacción espontánea con carbón a 1000 K, y con todos los reactivos y productos en sus estados estándar.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

77. Utilice los datos del Apéndice D para estimar **(a)** el punto de ebullición normal del mercurio y **(b)** la presión de vapor del mercurio a 25 °C.

78. El pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5, es un sólido con una presión de vapor alta. Esta presión de vapor a 7,5 °C es de 100 mmHg y el sólido sublima a la presión de 1,00 atm a 32,4 °C. ¿Cuál es la variación de energía Gibbs estándar para el proceso $N_2O_5(s) \longrightarrow N_2O_5(g)$ a 25 °C?

79. Considere la evaporación del agua: $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ a 100 °C, con $H_2O(l)$ en su estado estándar, pero con la presión parcial del $H_2O(g)$ a 2,0 atm. ¿Cuál de las siguientes proposiciones es cierta en relación a su evaporación a 100 °C?: **(a)** $\Delta G° = 0$, **(b)** $\Delta G = 0$, **(c)** $\Delta G° > 0$, **(d)** $\Delta G > 0$? Justifique su respuesta.

80. Se introduce 1 mol de BrCl(g) en un recipiente de 10,0 L a 298 K y se establece el equilibrio de la reacción $BrCl(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\ Br_2(g) + \frac{1}{2}\ Cl_2(g)$. Calcule las cantidades de cada uno de los tres gases presentes cuando se establece el equilibrio. (*Sugerencia:* utilice los datos del Apéndice D que necesite.)

81. Utilice los datos del Apéndice D junto con información adicional de este capítulo para estimar la temperatura a la que se produce la disociación del $I_2(g)$ de forma apreciable [por ejemplo, con el 50% del $I_2(g)$ disociado en I(g) a 1 atm de presión total].

82. La tabla siguiente muestra las entalpías y energías Gibbs de formación de tres óxidos metálicos diferentes a 25 °C.

	$\Delta H_f°$, kJ mol^{-1}	$\Delta G_f°$, kJ mol^{-1}
PbO(rojo)	−219,0	−188,9
Ag_2O	−31,05	−11,20
ZnO	−348,3	−318,3

(a) ¿Cuál de estos óxidos puede descomponerse más fácilmente en el metal libre y $O_2(g)$?
(b) ¿A qué temperatura debe calentarse el óxido que se descompone más fácilmente, para producir $O_2(g)$ a 1,00 atm de presión?

83. Los siguientes datos corresponden a las dos formas sólidas del HgI_2 a 298 K.

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
HgI_2 (rojo)	−105,4	−101,7	180,
HgI_2 (amarillo)	−102,9	(?)	(?)

Estime los valores para las dos magnitudes que faltan. Para hacer esto, suponga que los valores de ΔH° y ΔS° para la transición HgI_2(rojo) $\longrightarrow$ HgI_2(amarillo) a 25 °C son los mismos que a la temperatura de equilibrio 127 °C.

84. Los óxidos de nitrógeno se producen en procesos de combustión a alta temperatura. La reacción fundamental es $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$. ¿A qué temperatura aproximada se convertirá un 1,0 % de una mezcla *equimolar* de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ en NO(g)?
(*Sugerencia*: utilice los datos del Apéndice D que necesite.)

85. Utilice los datos siguientes para estimar la molaridad de una disolución acuosa saturada de $Sr(IO_3)_2$.

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
$Sr(IO_3)_2(s)$	−1019,2	−855,1	234
$Sr^{2+}(aq)$	−545,8	−599,5	−32,6
$IO_3^-(aq)$	−221,3	−128,0	118,4

86. Una posible reacción para la obtención de etilenglicol (utilizado como anticongelante) es

$$2\ CO(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow CH_2OHCH_2OH(l)$$

Se proporcionan las siguientes propiedades termodinámicas del CH_2OHCH_2OH a 25 °C: $\Delta H_f^\circ = -454{,}8$ kJ mol^{-1} y $\Delta G_f^\circ = -323{,}1$ kJ mol^{-1}. Utilice estos datos, junto a los valores del Apéndice D, para obtener un valor de S°, la entropía molar estándar del del CH_2OHCH_2OH, a 25 °C.

87. Utilice los datos siguientes

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
$CuSO_4 \cdot 3\ H_2O(s)$	−1684,3	−1400,0	221,3
$CuSO_4 \cdot H_2O(s)$	−1085,8	−918,1	146,0

junto con otros datos del texto para calcular la temperatura a la que la presión de equilibrio del vapor de agua sobre los dos sólidos de la reacción siguiente es de 75 Torr.

$$CuSO_4 \cdot 3\ H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2\ H_2O(g)$$

88. Para la disociación del $CaCO_3(s)$ a 25 °C, $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ $\quad \Delta G^\circ = +131$ kJ mol^{-1}.
Una muestra pura de $CaCO_3(s)$ se coloca en un matraz y se conecta a un sistema de ultra-alto vacío capaz de reducir la presión hasta 10^{-9} mmHg.
(a) ¿Sería detectable el $CO_2(g)$ producido en la descomposición del $CaCO_3(s)$ a 25 °C en el sistema de vacío a dicha temperatura?
(b) ¿Qué información adicional necesita para determinar P_{CO_2} en función de la temperatura?
(c) Con los datos necesarios del Apéndice D, determine la temperatura mínima a la que debería calentarse el $CaCO_3(s)$ para que el $CO_2(g)$ llegase a ser detectable en el sistema de vacío.

89. Se introduce 0,100 mol de $PCl_5(g)$ en un matraz de 1,50 L y se mantiene a una temperatura de 227 °C hasta que se establece el equilibrio. ¿Cuál es la presión total de los gases en el matraz en este momento?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

(*Sugerencia*: utilice los datos del Apéndice D y las relaciones adecuadas de este capítulo.)

90. A partir de los datos proporcionados en el Ejercicio 74, estime un valor para ΔS° a 298 K para la reacción

$$2\ NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

91. El punto de ebullición normal del ciclohexano, C_6H_{12}, es 80,7 °C. Estime la temperatura para la que la presión de vapor del ciclohexano es 100,0 mmHg.

92. La expresión *estabilidad termodinámica* se refiere al signo de ΔG_f°. Si ΔG_f° es negativo, el compuesto es estable con respecto a la descomposición en sus elementos. Utilice los datos del Apéndice D para decidir si $Ag_2O(s)$ es termodinámicamente estable **(a)** a 25 °C y **(b)** a 200 °C.

93. El hielo, a 0 °C, tiene una densidad de 0,917 g mL^{-1} y una entropía absoluta de 37,95 J mol^{-1} K^{-1}. A esta temperatura, el agua líquida tiene una densidad de 1,000 g mL^{-1} y una entropía absoluta de 59,94 J mol^{-1} K^{-1}. La presión correspondiente a estos valores es de 1 bar. Calcule ΔG, ΔG°, ΔS°, ΔH° para la fusión de dos moles de hielo a su temperatura de fusión normal.

94. La descomposición del gas venenoso fosgeno se representa mediante la ecuación $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. Los valores de K_p para esta reacción son $K_p = 6{,}7 \times 10^{-9}$ a 99,8 °C y $K_p = 4{,}44 \times 10^{-2}$ a 395 °C. ¿A qué temperatura se disocia el $COCl_2$ en un 15% cuando la presión total se mantiene a 1,00 atm?

95. Utilice los datos del Apéndice D para estimar la solubilidad del AgBr(s) en agua, a 100 °C, expresada en miligramos por litro.

96. La entropía molar estándar de la hidrazina sólida a su temperatura de fusión de 1,53 °C es 67,15 J mol^{-1} K^{-1}. La entalpía de fusión es 12,66 kJ mol^{-1}. En el intervalo de 1,53 °C a 298,15 K, la capacidad calorífica molar a presión constante del $N_2H_4(l)$ viene dada por la expresión $C_p = 97{,}78 + 0{,}0586\ (T - 280)$. Calcule la entropía molar estándar del $N_2H_4(l)$ a 298,15 K.
(*Sugerencia*: el calor absorbido para producir una variación infinitesimal en la temperatura de una sustancia es $dq_{rev} = C_p dT$.)

97. Utilice los datos siguientes para estimar la entropía molar estándar del benceno gaseoso a 298,15 K; es decir, $S^\circ[C_6H_6$(g, 1 atm)]. Para el C_6H_6(s, 1 atm) a su temperatura de fusión de 5,53 °C, S° es 128,82 J mol^{-1} K^{-1}. La entalpía de fusión es

9,866 kJ mol^{-1}. Desde el punto de fusión hasta 298,15 K, la capacidad calorífica promedio del benceno líquido es 134,0 J K^{-1} mol^{-1}. La entalpía de vaporización del $C_6H_6(l)$ a 298,15 K es 33,85 kJ mol^{-1}, y en la vaporización, se produce $C_6H_6(g)$ a una presión de 95,13 Torr. Suponga que este vapor puede comprimirse a una presión de 1 atm sin condensar y durante todo el tiempo se comporta como un gas ideal. Calcule $S°[C_6H_6(g, 1\ atm)]$.

[*Sugerencia*: consulte el Ejercicio 96, y observe lo siguiente: para cantidades infinitesimales, $dS = dq/dT$; para la compresión de un gas ideal, $dq = -dw$; y para el trabajo realizado en presión-volumen, $dw = -P\ dV$.]

Problemas de seminario

98. Una tabla de datos termodinámicos más precisos que los presentados en el Apéndice D incluye los siguientes valores para el $H_2O(l)$ y $H_2O(g)$ a 298,15 K, obtenidos a la nueva presión del estado estándar de 1 bar.

	$\Delta H_f°$, kJ mol^{-1}	$\Delta G_f°$, kJ mol^{-1}	$S°$, J mol^{-1} K^{-1}
$H_2O(l)$	−285,830	−237,129	69,91
$H_2O(g)$	−241,818	−228,572	188,825

(a) Utilice estos datos para determinar, de dos formas diferentes, $\Delta G°$ a 298,15 K para la vaporización: $H_2O(l, 1\ bar) \rightleftharpoons H_2O(g, 1\ bar)$. El valor que obtenga será un poco diferente del que se encuentra en la Sección 20.6, porque aquí la presión del estado estándar es 1 bar y allí es de 1 atm.

(b) Utilice el resultado del apartado (a) para obtener el valor de K_{eq} para esta vaporización y, por lo tanto, la presión de vapor del agua a 298,15 K.

(c) La presión de vapor en el apartado (b) está expresada en bar. Convierta esta presión a mmHg.

(d) Empiece con el valor $\Delta G° = 8{,}590$ kJ, dado en la Sección 20.6, y calcule la presión del vapor del agua a 298,15 K de forma similar a los apartados (b) y (c). Mediante este procedimiento, demuestre que los resultados en un cálculo termodinámico no dependen del convenio que se elija para la presión del estado estándar, mientras utilicemos datos consistentes con esa elección.

99. El gráfico muestra la variación de $\Delta G°$ con la temperatura para tres reacciones de oxidación diferentes: las oxidaciones de C(grafito), Zn, y Mg a CO, ZnO, y MgO, respectivamente. Gráficos como estos pueden utilizarse para mostrar las temperaturas a las que el carbón es un agente reductor eficaz para reducir los óxidos metálicos a metales libres. Como consecuencia de ello, estos gráficos son importantes en metalurgia. Utilícelos para responder a las siguientes cuestiones.

(a) ¿Por qué se puede utilizar el Mg para reducir el ZnO a Zn a cualquier temperatura, pero el Zn no se puede utilizar para reducir el MgO a Mg a cualquier temperatura?

(b) ¿Por qué se puede utilizar el C para reducir el ZnO a Zn a algunas temperaturas pero no a otras? ¿Cuáles son esas temperaturas?

(c) Sin necesidad de una reacción acoplada, ¿es posible obtener el Zn a partir de ZnO por descomposición directa? Si es así, ¿a qué temperaturas aproximadas debe ocurrir esto?

(d) En una reacción espontánea, ¿es posible descomponer el CO hasta C y O_2? Justifique la respuesta.

(e) Añada al conjunto de gráficos, las líneas rectas que representen las reacciones

$$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

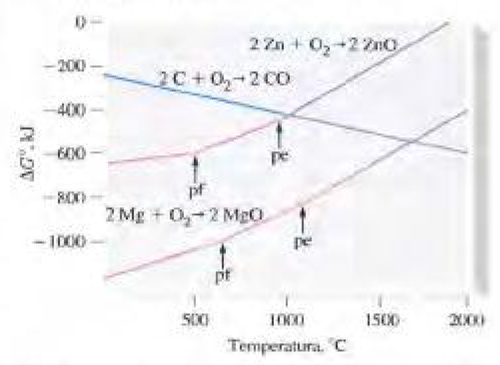
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

teniendo en cuenta que las tres líneas que representan la formación de óxidos de carbono se cortan a aproximadamente 800 °C.

(*Sugerencia*: ¿a qué otra temperatura puede relacionar $\Delta G°$ y la temperatura?)

Las pendientes de las tres líneas descritas más arriba difieren marcadamente. Explique la razón por la que esto es así, razone la pendiente de cada línea en términos de los principios que determinan el cambio de la energía Gibbs.

(f) Los gráficos para la formación de los óxidos de otros metales son parecidos a los que se muestran para el Zn y el Mg; es decir, todos tienen pendientes positivas. Explique la razón por la que el carbono es tan buen agente reductor en la reducción de óxidos metálicos.



▲ $\Delta G°$ para tres reacciones en función de la temperatura. Las reacciones se indican mediante las ecuaciones escritas sobre los gráficos. Los puntos señalados por flechas son los puntos de fusión y de ebullición del zinc y magnesio.

100. En una máquina térmica, el calor (q_2) es absorbido por una sustancia (como el agua, por ejemplo) que realiza un trabajo a una temperatura elevada (T_2). Parte de ese calor se convierte en trabajo (w), y el resto (q_1) se cede a los alrededores a menor temperatura (T_1). La *eficiencia* de una máquina térmica es igual a la relación w/q_2. El segundo principio de la termodi-

námica establece la siguiente ecuación para la eficiencia máxima de una máquina térmica, expresada en forma de porcentaje.

$$\text{eficiencia} = \frac{w}{q_2} \times 100\% = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \times 100\%$$

En una cierta planta de energía eléctrica, el vapor que expulsa una turbina de vapor se condensa en agua líquida a 41 °C (T_1) y el agua vuelve a la caldera para ser regenerada como vapor. Si el sistema opera al 36% de eficiencia,

(a) ¿Cuál es la temperatura mínima del vapor [$H_2O(g)$] utilizado en la planta?

(b) ¿Por qué la temperatura real del vapor es probablemente mayor que la calculada en el apartado (a)?

(c) Suponga que a T_2 el $H_2O(g)$ está en equilibrio con $H_2O(l)$. Estime la presión de vapor a la temperatura calculada en el apartado (a).

(d) ¿Es posible diseñar una máquina térmica con una eficiencia mayor del 100%?, ¿con el 100%? Justifique la respuesta.

101. La energía Gibbs disponible a partir de la combustión completa de 1 mol de glucosa hasta dióxido de carbono y agua es

$$C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2(g) \rightleftharpoons 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta G^\circ = -2870 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(a) Bajo condiciones biológicas estándar, calcule el número máximo de moles de ATP que deben formarse a partir de ADP y fosfato si puede utilizarse toda la energía de combustión de 1 mol de glucosa.

(b) El número real de moles de ATP que forma una célula en condiciones aerobias (es decir, en presencia de oxígeno) es alrededor de 38. Calcule la eficiencia de conversión de energía de la célula.

(c) Considere las siguientes condiciones fisiológicas típicas.

$$P_{CO_2} = 0{,}050 \text{ bar};\ P_{O_2} = 0{,}132 \text{ bar};$$
$$[\text{glucosa}] = 1{,}0 \text{ mg/mL};\ \text{pH} = 7{,}0;$$
$$[\text{ATP}] = [\text{ADP}] = [P_i] = 0{,}00010 \text{ M}.$$

Calcule el valor de ΔG para la conversión de 1 mol de ADP a ATP y el valor de ΔG para la oxidación de 1 mol de glucosa en estas condiciones.

(d) Calcule la eficiencia de la conversión de energía para la célula en las condiciones dadas en el apartado (c). Compare esta eficiencia con la de un motor diesel que llega al 78% de la eficiencia teórica funcionando a T_2 = 1923 K y T_1 = 873 K. Sugiera una explicación para su resultado.
(*Sugerencia*: vea el problema de seminario 100.)



Ejercicios Multimedia

102. Observe el movimiento de los átomos en la animación sobre **Mezcla de gases** *(eCapítulo 20.2)*. Explique por qué aumenta la entropía en este proceso. Si la localización de cada átomo en una de las dos mitades del sistema (cajas), se considera un microestado, *W*, calcule la variación de entropía entre los estados inicial (separado) y final (mezcla).

103. **(a)** En la simulación sobre la **Entropía de red** *(eCapítulo 20.2)*, explique por qué la temperatura provoca una variación en la entropía a escala atómica. **(b)** ¿Cuál es la propiedad del cristal que representa el grado de orden o desorden?

104. **(a)** En la simulación sobre la **Dependencia de la entropía con la temperatura** *(eCapítulo 20.3)*, ¿qué punto de la curva corresponde con el mayor aumento relativo de entropía? **(b)** ¿Cómo se relaciona esto con los valores de la variación de entalpía en este punto comparados con el resto de la curva?

105. **(a)** Escriba una ecuación química ajustada para la reacción ilustrada en la película sobre **Formación del bromuro de aluminio** *(eCapítulo 20.3)*. **(b)** ¿Qué información se necesita para calcular la variación de entropía correspondiente a esta reacción? **(c)** Utilizando los valores termodinámicos tabulados en el Apéndice D, calcule la variación de entropía para la reacción de 25,0 gramos de aluminio con un exceso de bromo líquido a 298 K.

106. **(a)** En la animación sobre el **Equilibrio NO_2 – N_2O_4** *(eCapítulo 20.6)*, ¿en qué condiciones la energía Gibbs del sistema será mayor que la energía Gibbs estándar? **(b)** ¿Cuáles son las condiciones que hacen máxima la energía Gibbs del sistema?

21 Electroquímica

Contenido



Un autobús urbano con células de combustible hidrógeno-oxígeno. La utilización de estas células puede reducir mucho la contaminación del aire en las ciudades. Uno de los principales temas de este capítulo es la transformación de la energía química en energía eléctrica.

Un automóvil convencional con motor de gasolina convierte la energía química en energía cinética (energía de movimiento) con una eficiencia del 25 por ciento. Un automóvil con motor eléctrico es tres veces más eficiente. Desgraciadamente, en los inicios del desarrollo de la tecnología de automóviles, los dispositivos para transformar energía química en electricidad no funcionaban con sus eficiencias intrínsecas. Este hecho, junto con la disponibilidad de gasolina de gran calidad a bajo costo, hizo que prevaleciese el automóvil con motor de combustión interna. Ahora que nos preocupan la disponibilidad de la energía a largo plazo y la contaminación atmósferica, existe un interés renovado en los automóviles y autobuses con motor eléctrico.

En este capítulo veremos cómo se pueden utilizar reacciones químicas para producir electricidad y cómo puede utilizarse la electricidad para producir

reacciones químicas. Las aplicaciones prácticas de la electroquímica son innumerables, desde las baterías y las células de combustible como fuentes de energía eléctrica, hasta la obtención de productos químicos clave, el refinado de metales y los métodos para controlar la corrosión. Además, son también importantes las implicaciones teóricas. Como la electricidad implica un flujo de carga eléctrica, el estudio de la relación entre química y electricidad nos permite profundizar más en las reacciones en las que se transfieren electrones, las *reacciones de oxidación-reducción*.

21.1 Potenciales de electrodo y su medida

Los criterios de espontaneidad desarrollados en el Capítulo 20 pueden aplicarse a reacciones de todo tipo: precipitación, ácido-base y oxidación-reducción (redox). Sin embargo, podemos diseñar un criterio adicional para las reacciones redox que resulta muy útil.

La Figura 21.1 muestra que tiene lugar una reacción redox entre Cu(s) y Ag^+(aq), pero no entre Cu(s) y Zn^{2+}(aq). Concretamente, vemos que los iones plata sobre una superficie de cobre se reducen a átomos de plata, mientras que los iones zinc sobre una superficie de cobre *no* se reducen a átomos de zinc. Podemos decir que Ag^+ se reduce más fácilmente que Zn^{2+}. En esta sección introduciremos el *potencial de electrodo*, una propiedad relacionada con estas tendencias de reducción.

▶ A veces el término *electrodo* se utiliza para el conjunto completo de una semicélula.

En el estudio de la electroquímica se denomina **electrodo** a una pieza de metal, M. Un electrodo sumergido en una disolución que contiene iones del mismo metal, M^{n+}, se denomina **semicélula**. Entre los átomos metálicos del electrodo y los iones metálicos en disolución pueden darse dos tipos de interacciones (Figura 21.2).

1. Un ion metálico M^{n+} de la disolución puede chocar con el electrodo, tomar de él *n* electrones y convertirse en un átomo metálico M. *El ion se reduce.*
2. Un átomo metálico M de la superficie puede ceder *n* electrones al electrodo e incorporarse a la disolución como ion M^{n+}. *El átomo metálico se oxida.*

RECUERDE
que aunque M^{n+}(aq) y ne^- aparecen juntos en el lado derecho de esta expresión, solamente se incorpora a la disolución el ion M^{n+}. Los electrones permanecen en el electrodo, M(s). Nunca hay electrones libres en disolución acuosa. ▶

Se establece rápidamente un equilibrio entre el metal y la disolución, que podemos representar como

$$M(s) \underset{\text{reducción}}{\overset{\text{oxidación}}{\rightleftharpoons}} M^{n+}(aq) + ne^- \qquad (21.1)$$



Película sobre la formación de cristales de plata



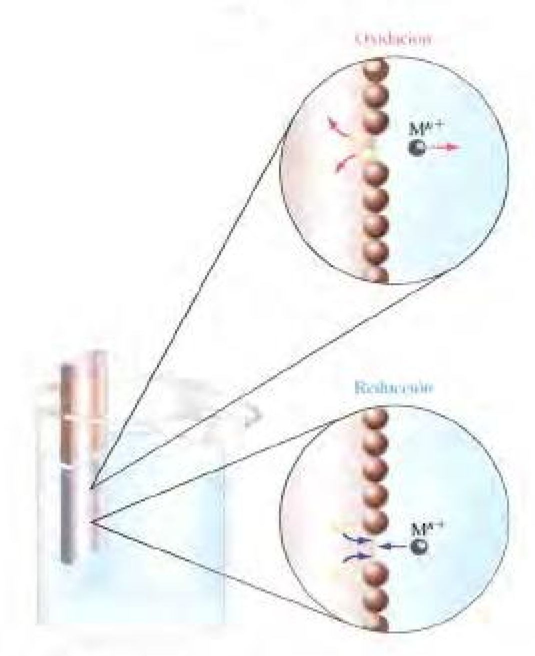
▶ FIGURA 21.1
Comportamiento de Ag^+(aq) y Zn^{2+}(aq) en presencia de cobre
(a) Los iones plata son desplazados de la disolución incolora de $AgNO_3$ y se depositan como plata metálica. El cobre se incorpora a la disolución como el ion azul Cu^{2+}(aq).

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$$

(b) El Cu(s) *no* desplaza al ion incoloro Zn^{2+} de $Zn(NO_3)_2$(aq).

$$Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

(a) (b)



▲ FIGURA 21.2 **Semicélula electroquímica**
La semicélula está formada por un electrodo metálico, M, sumergido parcialmente en una disolución acuosa de sus iones, M^{n+}. (No se muestran los aniones necesarios para mantener la neutralidad eléctrica de la disolución.) La situación ilustrada en la figura está limitada a los metales que no reaccionan con el agua.

Animación sobre las reacciones de oxidación-reducción

Los cambios que se producen en el electrodo o la disolución como consecuencia de este equilibrio son demasiado pequeños para poder ser medidos. Las medidas deben basarse en una combinación de *dos* semicélulas *distintas*. Concretamente, debemos medir la tendencia de los electrones a fluir desde el electrodo de una semicélula hasta el electrodo de la otra. Los electrodos se clasifican según tenga lugar en ellos la oxidación o la reducción. Si tiene lugar la oxidación el electrodo se denomina **ánodo** y si tiene lugar la reducción, **cátodo**.

► Los aniones emigran hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.

La Figura 21.3 muestra una combinación de dos semicélulas, una con un electrodo de Cu en contacto con Cu^{2+}(aq) y la otra con un electrodo de Ag y Ag^{+}(aq). Los dos electrodos están unidos por un cable metálico y un dispositivo para medir la corriente, en este caso un *voltímetro*. Para completar el circuito eléctrico, las dos disoluciones deben estar conectadas eléctricamente. Sin embargo, no se puede usar un cable para esta conexión porque el trasnporte de carga en el seno de las disoluciones se realiza por migración de iones. El contacto entre las disoluciones puede ser mediante un tabique poroso o mediante una tercera disolución, introducida generalmente en un tubo en U denominado **puente salino**. La combinación de las dos semicélulas conectadas de modo adecuado se denomina **célula electroquímica**.

Consideremos los cambios que tienen lugar en la célula electroquímica de la Figura 21.3. Como indican las flechas, los átomos de Cu se incorporan a la disolución de $Cu(NO_3)_2$(aq) como iones Cu^{2+}, dejando electrones sobre el ánodo. Los electrones perdidos por los átomos de Cu pasan a través del cable y del voltímetro hacia el cátodo. En



▲ **FIGURA 21.3 Medida de la fuerza electromotriz de una célula electroquímica**
Una célula electroquímica está formada por dos semicélulas cuyos electrodos se unen mediante un cable y cuyas disoluciones están en contacto mediante un puente salino. (Los extremos del puente salino están cerrados con un material poroso que permite que emigren los iones sin que fluya el líquido.) Los electrones fluyen del electrodo de Cu, donde tiene lugar la oxidación (ánodo), al electrodo de Ag, donde se produce la reducción (cátodo). Para medidas precisas debe extraerse de la célula una cantidad muy pequeña de corriente, ya sea utilizando un voltímetro especialmente diseñado o un dispositivo denominado potenciómetro.

este electrodo los iones Ag^+ de $AgNO_3(aq)$ adquieren electrones y se depositan como plata metálica. Simultáneamente, los aniones (NO_3^-) del puente salino se mueven hacia la semicélula del cobre y neutralizan la carga positiva debida al exceso de iones Cu^{2+}. Los cationes (K^+) se mueven hacia la semicélula de la plata y neutralizan la carga negativa debida al exceso de iones NO_3^-. La reacción neta que tiene lugar cuando la célula electroquímica produce espontáneamente corriente eléctrica es

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ \textit{Reducción:} & 2\,\{Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)\} \\ \hline \textit{Global:} & Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s) \end{array} \qquad (21.2)$$

RECUERDE ▶ que la reacción neta que tiene lugar en la célula electroquímica coincide con la que ocurre al añadir Cu(s) directamente a $Ag^+(aq)$, representada en la Figura 21.1a.

La lectura del voltímetro (0,460 V) tiene un significado. Es el **voltaje de la célula** o *diferencia de potencial* entre las dos semicélulas. La unidad del voltaje de la célula, el **voltio (V)**, es la energía por carga unidad. Es decir, una diferencia de potencial de un voltio indica una energía de un julio por cada culombio de carga que pasa por el circuito eléctrico: 1 V = 1 J/C. Se puede considerar que el voltaje o diferencia de potencial es lo que hace moverse los electrones, a mayor voltaje, mayor fuerza impulsora. El voltaje de una célula también se denomina **fuerza electromotriz (fem)** o **potencial de célula** y se representa como E_{cel}.

Volvamos ahora a la pregunta planteada por la Figura 21.1: ¿por qué *no* desplaza el cobre a Zn^{2+} de sus disoluciones? Si construimos una célula electroquímica consistente en una semicélula $Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$ y una semicélula $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$, resulta que los electrones van *desde el Zn hacia el Cu*. La reacción espontánea en la célula electroquímica de la Figura 21.4 es

▶ Las representaciones tales como Zn/Zn^{2+} y Cu^{2+}/Cu se llaman *pares* y se utilizan frecuentemente como abreviaturas de las semicélulas.

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ \textit{Reducción:} & Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \\ \hline \textit{Global:} & Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \end{array} \qquad (21.3)$$



▲ **FIGURA 21.4**
La reacción $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ en una célula electroquímica

Como la reacción (21.3) es una reacción espontánea, el desplazamiento de Zn^{2+}(aq) por Cu(s), proceso *inverso* del (21.3), *no* tiene lugar espontáneamente. Esta es la observación que se hizo en la Figura 21.1. En la Sección 21.3 se ve cómo predecir el sentido de los procesos espontáneos en las reacciones de oxidación-reducción.

Esquemas de células y términos utilizados

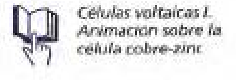
Los dibujos de células electroquímicas, como los de las Figuras 21.3 y 21.4 resultan útiles, pero frecuentemente se utiliza un esquema más simple. Un **esquema de una célula** muestra los componentes de una célula electroquímica de modo simbólico. Seguiremos el convenio generalmente utilizado para escribir el esquema de una célula.

▶ Se han propuesto varias reglas nemotécnicas para las relaciones oxidación/ánodo y reducción/cátodo. Quizás la más sencilla sea que en la relación oxidación/ánodo ambos términos empiezan con una vocal: *o/a*, mientras que en la relación reducción/cátodo ambos términos empiezan por consonante: *r/c*.

- El ánodo, electrodo en el que tiene lugar la *oxidación*, se sitúa a la *izquierda* en el esquema.
- El cátodo, electrodo en el que tiene lugar la *reducción*, se sitúa a la *derecha* en el esquema.
- El límite entre dos fases (por ejemplo un electrodo y una disolución) se representa mediante una *sola* línea vertical (|).
- El límite entre los compartimentos de las semicélulas, frecuentemente un puente salino, se representa mediante una *doble* línea vertical (||). Las especies en disolución acuosa se sitúan a ambos lados de la doble línea vertical y las especies distintas de la misma disolución se separan entre sí por una coma.

El esquema de la célula de la Figura 21.4, en la que tiene lugar la reacción (21.3), se escribe como

$$\text{ánodo} \longrightarrow \underbrace{Zn(s)|Zn^{2+}(aq)}_{\substack{\text{semicélula}\\\text{(oxidación)}}} \;\underbrace{||}_{\substack{\text{puente}\\\text{salino}}}\; \underbrace{Cu^{2+}(aq)|Cu(s)}_{\substack{\text{semicélula}\\\text{(reducción)}}} \longleftarrow \text{cátodo} \qquad \underbrace{E_{cel} = 1{,}103\text{ V}}_{\text{voltaje de la célula}} \tag{21.4}$$


Células voltaicas I. Animación sobre la célula cobre-zinc

Las células electroquímicas de las Figuras 21.3 y 21.4 producen electricidad como resultado de reacciones químicas espontáneas y se llaman **células voltaicas o galvánicas**. También se utiliza el término **pila**. En la Sección 21.7 se estudiarán las *células o cubas electrolíticas*, células electroquímicas en las que se utiliza electricidad para llevar a cabo una transformación química no espontánea.

EJEMPLO 21.1

Representación de una reacción redox por medio del esquema de una célula. El aluminio metálico desplaza al ion zinc(II) de sus disoluciones acuosas.

(a) Escriba las semiecuaciones de oxidación y reducción y la ecuación global para esta reacción redox.

(b) Escriba un esquema de una célula voltaica en la que tenga lugar esta reacción.

Solución

(a) El término *desplaza* significa que el aluminio se incorpora a la disolución como $Al^{3+}(aq)$, forzando al $Zn^{2+}(aq)$ a abandonar la disolución como zinc metálico. El Al se oxida a Al^{3+} y el Zn^{2+} se reduce a Zn. Al escribir la ecuación neta debemos ajustar los coeficientes de manera que haya el mismo número de electrones implicados en la oxidación y en la reducción. Este es el método de ajuste de ecuaciones redox, llamado método de la semirreacción estudiado en la Sección 5.5.)

Oxidación: $2\{Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,e^-\}$

Reducción: $3\{Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)\}$

Global: $2\,Al(s) + 3\,Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,Zn(s)$

(b) El Al(s) se oxida a $Al^{3+}(aq)$ en la semicélula anódica (izquierda). El $Zn^{2+}(aq)$ se reduce a Zn(s) en la semicélula catódica (derecha).

$$Al(s)|Al^{3+}(aq)||Zn^{2+}(aq)|Zn(s)$$

Ejemplo práctico A: Escriba la ecuación global para la reacción redox que tiene lugar en la pila voltaica: $Sc(s)|Sc^{3+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$.

Ejemplo práctico B: Dibuje una pila voltaica en la que el ion plata en disolución sea desplazado por el aluminio metálico. Indique el cátodo, el ánodo y otras características de la célula. Muestre el sentido del flujo de electrones. Indique también el sentido del flujo de cationes y aniones a través del puente salino de $KNO_3(aq)$. Escriba las ecuaciones para las semirreacciones que tienen lugar en ambos electrodos, escriba una ecuación ajustada para la reacción global y un esquema de la célula.

21.2 Potenciales estándar de electrodo

Las medidas de los voltajes de las células, es decir, de las *diferencias* de potencial entre los electrodos, son una de las determinaciones que pueden llevarse a cabo con ma-



¿Está preguntándose...?

¿Cómo se puede confirmar que se han situado las semicélulas en el orden correcto en el esquema de una célula?

Si piensa que un determinado electrodo es el ánodo de la pila voltaica, simplemente está decidiendo conectar este electrodo al terminal negativo del voltímetro (y el otro electrodo al terminal positivo). Si ha acertado, obtendrá una lectura positiva del voltímetro. Si la lectura es negativa, significa que los electrones fluyen en sentido inverso al que había pensado. El electrodo considerado como ánodo realmente es el cátodo y viceversa. Algunos voltímetros sólo dan lecturas positivas. En este caso no obtendrá ninguna lectura hasta que no invierta las conexiones a las terminales. Se puede escribir el esquema de la célula con las semicélulas "mal situadas" y un voltaje de célula *negativo* o se pueden intercambiar las semicélulas y escribir un voltaje de célula *positivo*.

yor precisión. Sin embargo, no pueden establecerse con precisión los potenciales individuales de cada electrodo. Si se pudiesen hacer estas medidas, podríamos obtener voltajes de las células simplemente restando entre sí los potenciales de electrodo. Se puede llegar a este resultado si se elige *arbitrariamente* una determinada semicélula a la que asignamos un potencial de electrodo *cero*. Después se comparan otras semicélulas con la de referencia. La referencia universalmente aceptada es el electrodo estándar de hidrógeno.

▶ Este procedimiento es comparable al de establecer un origen arbitrario de la escala para las entalpías o energías libres de formación estándar.

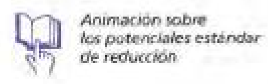
El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) se representa en la Figura 21.5. El EEH implica un equilibrio entre iones H_3O^+ de una disolución con actividad unidad (es decir, $a_{H_3O^+} = 1$) y moléculas de H_2 en estado gaseoso a 1 bar de presión, equilibrio establecido sobre la superficie de un metal inerte como el platino. La reacción en equilibrio produce un determinado potencial sobre la superficie del metal, pero a este potencial se le asigna arbitrariamente un valor *cero*.

$$2\,H^+(a = 1) + 2\,e^- \xrightleftharpoons{\text{sobre Pt}} H_2(g, 1\text{ bar}) \qquad E^\circ = 0 \text{ voltio (V)} \qquad (21.5)$$

El esquema de esta semicélula es

$$\text{Pt}|H_2(g, 1\text{ bar})|H^+(a = 1)$$

Las dos líneas verticales significan que hay presentes tres fases: platino sólido, hidrógeno gaseoso e ion hidrógeno en disolución acuosa. Por simplicidad, habitualmente escribimos H^+ en vez de H_3O^+, suponemos que para $[H^+] = 1$ M hay aproximadamente actividad unidad ($a = 1$) y sustituimos la presión de 1 bar por una atmósfera.



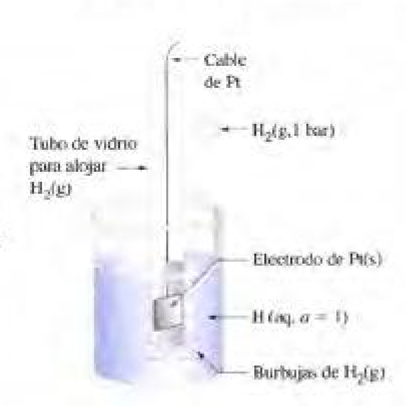
Animación sobre los potenciales estándar de reducción

Por acuerdo internacional, **un potencial estándar de electrodo, E°**, mide la tendencia que tiene un electrodo a generar un proceso de *reducción*. En todos los casos las especies iónicas presentes en disolución acuosa tienen actividad unidad (aproximadamente 1 M) y los gases están a una presión de 1 bar (aproximadamente 1 atm). Cuando no se indica ninguna sustancia metálica, el potencial se establece sobre un electrodo metálico inerte como el platino.

Para resaltar que E° se refiere a una reducción, escribiremos un par de reducción como subíndice de E°, como se muestra en la semirreacción (21.6). La sustancia que se reduce se escribe a la izquierda del signo /, y el producto principal de la reducción a la derecha.

$$Cu^{2+}(1\text{ M}) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = ? \qquad (21.6)$$

Para determinar el valor de E° de un electrodo estándar como el de la semirreacción (21.6), se lo compara con el electrodo estándar de hidrógeno (EEH). En esta comparación el EEH siempre es el electrodo de la *izquierda* en el esquema de la célula, el ánodo, y el electrodo a comparar es el electrodo de la *derecha*, el cátodo. En la pila voltaica indica-



▶ FIGURA 21.5
Electrodo estándar de hidrógeno (EEH)
No se pueden construir electrodos con hidrógeno, que es un gas a temperatura ambiente. El electrodo estándar de hidrógeno está formado por una pieza de platino inmersa en una disolución 1 M en H^+(aq) y una corriente de hidrógeno que pasa sobre la superficie del platino. Este no reacciona pero proporciona una superficie para la reducción de H_3O^+(aq) a H_2(g) y la semirreacción de oxidación inversa.

da a continuación la medida de la diferencia de potencial es 0,340 V, con los electrones fluyendo del H_2 al electrodo de Cu.

$$\underset{\text{ánodo}}{Pt|H_2(g,\ 1\ atm)|H^+(1\ M)}||\underset{\text{cátodo}}{Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s)} \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}340\ V \qquad (21.7)$$

Un **potencial estándar de una célula,** E°_{cel}, es la diferencia de potencial o voltaje de una célula formada por dos electrodos *estándar*. La diferencia se toma siempre del siguiente modo:

$$E^\circ_{cel} = \underset{\text{(cátodo)}}{E^\circ(\text{derecha})} - \underset{\text{(ánodo)}}{E^\circ(\text{izquierda})}$$

Para el esquema de célula (21.7) se obtiene

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{H^+/H_2} = 0{,}340\ V$$
$$= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - 0\ V = 0{,}340\ V$$
$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\ V$$

Así, para la semirreacción estándar de *reducción* se puede escribir

$$Cu^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}340\ V \qquad (21.8)$$

La reacción global que tiene lugar en la pila voltaica del esquema (21.7) se puede representar como

$$H_2(g,\ 1\ atm) + Cu^{2+}(1\ M) \longrightarrow 2\ H^+(1\ M) + Cu(s) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}340\ V \qquad (21.9)$$

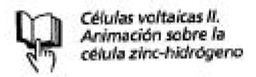
La reacción de célula (21.9) indica que el Cu^{2+}(1 M) se reduce más fácilmente que el H^+(1 M).

Suponga que se reemplaza el electrodo de cobre estándar en el esquema de célula (21.7) por un electrodo estándar de zinc y se mide la diferencia de potencial entre los electrodos estándar de hidrógeno y zinc utilizando las mismas conexiones al voltímetro que en (21.7). En este caso el voltaje resulta ser −0,736 V. El signo menos indica que los electrones fluyen en sentido *opuesto* al de (21.7), es decir, *desde* el electrodo de zinc *hacia* el electrodo de hidrógeno. El H^+(1 M) se reduce más fácilmente que el Zn^{2+}(1 M). Estos resultados se representan en el siguiente esquema de célula, en el que el ánodo de zinc aparece a la *derecha*.

$$Pt|H_2(g,\ 1\ atm)|H^+(1\ M)||Zn^{2+}(1\ M)|Zn(s) \qquad E^\circ_{cel} = -0{,}763\ V \qquad (21.10)$$

Para obtener el potencial estándar de electrodo del par Zn^{2+}/Zn se puede escribir

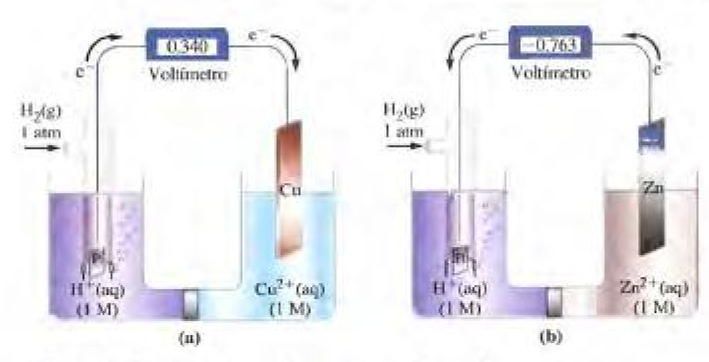
$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{derecha}) - E^\circ(\text{izquierda})$$
$$= E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} - 0\ V = -0{,}763\ V$$
$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V$$


Células voltaicas II. Animación sobre la célula zinc-hidrógeno

Por tanto, la semireacción de *reducción* estándar es

$$Zn^{2+}(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V \qquad (21.11)$$

En resumen, el potencial del electrodo estándar de hidrógeno se fija exactamente en 0 V. Todos los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestre una *mayor* tendencia a ocurrir que la reducción de H^+(1 M) a H_2(g, 1 atm) tienen un potencial de electrodo estándar, E°, con valor *positivo*. Todos los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestre una *menor* tendencia a ocurrir que la reducción de H^+(1 M) a H_2(g, 1 atm) tienen un potencial de reducción estándar, E°, con valor *negativo*. La Figura 21.6 muestra las comparaciones entre los electrodos estándar de cobre y zinc y el electrodo estándar de hidrógeno. La Tabla 21.1 muestra las semirreacciones de reducción y sus potenciales de electrodo estándar a 25 °C.



▲ FIGURA 21.6 **Medida de potenciales estándar de electrodo**
(a) El ánodo es un electrodo estándar de hidrógeno y el cátodo de cobre. El contacto entre las dos semicélulas se realiza a través de plato poroso, que permite el paso de los iones pero evita la mezcla de las disoluciones. **(b)** Esta célula tiene las mismas conexiones que la del apartado (a), pero el zinc sustituye al cobre y el flujo de electrones tiene sentido opuesto al de (a), como indica el voltaje *negativo*. (El zinc es el ánodo.)

En este capítulo, utilizaremos los potenciales de reducción estándar con muchos fines distintos. Nuestro primer objetivo será calcular potenciales estándar de reacciones redox en una célula, es decir, valores de E°_{cel}, a partir de potenciales estándar de electrodo para las reacciones de las semicélulas, E°. El procedimiento a utilizar se ilustra a continuación para la reacción (21.3) y el esquema de célula (21.4). Observe que las tres primeras ecuaciones son maneras distintas de escribir la misma cosa, generalmente no escribiremos todas ellas.

▶ La reacción (21.3) se muestra en la pág. 826 y el diagrama 21.4 en la pág. 827.

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{derecha}) - E^\circ(\text{izquierda}) \\ &= E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) \\ &= E^\circ(\text{semicélula de reducción}) - E^\circ(\text{semicélula de oxidación}) \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} \\ &= 0{,}340\ \text{V} - (-0{,}763\ \text{V}) = 1{,}103\ \text{V} \end{aligned}$$

En el Ejemplo 21.2 se predice E°_{cel} para una nueva batería. En el Ejemplo 21.3 utilizamos un potencial de electrodo conocido y un valor medido de E°_{cel} para determinar un E° desconocido.

EJEMPLO 21.2

Combinación de valores de E° para obtener E°_{cel} de una reacción. La batería de zinc-cloro es un nuevo sistema de batería que está siendo estudiado para su posible utilización en vehículos eléctricos. La reacción neta que produce electricidad en esta célula es $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow ZnCl_2(aq)$. ¿Cuál es el valor de E°_{cel} de esta pila voltaica?

Solución

La reacción (21.12) muestra que el Zn(s) se oxida y el $Cl_2(g)$ se reduce. Esta es la reacción global resultante de las dos semirreacciones dadas a continuación. Los valores de E° necesarios para calcular E°_{cel} se toman de la Tabla 21.1.

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq) \end{array} \qquad (21.12)$$

▶ En el Apéndice D se da una lista más completa de semirreacciones de reducción y de sus potenciales.

▶ La situación de los *agentes oxidantes* es como sigue: agentes oxidantes más fuertes (F_2, O_3, ...), lado *izquierdo* de las semirreacciones y parte *superior* de la tabla; agentes oxidantes más débiles (Li^+, K^+, ...), lado *izquierdo* de las semirreacciones y parte *inferior* de la tabla. La situación de los *agentes reductores* es: agentes reductores más fuertes (Li, K, ...), lado *derecho* de las semirreacciones y parte *inferior* de la tabla; agentes reductores más débiles (F^-, O_2, ...), lado *derecho* de las semirreacciones y parte *superior* de la tabla.

TABLA 21.1 Potenciales estándar de electrodo (reducción) a 25 °C

Semirreacción de reducción	$E°$, V
Medio ácido	
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2,866
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$	+2,01
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,763
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1,51
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,455
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1,358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	+1,229
$2IO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \longrightarrow I_2(s) + 6H_2O(l)$	+1,20
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1,065
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$	+0,956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,695
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0,535
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,340
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l) + SO_2(g)$	+0,17
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,14
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,125
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,137
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,440
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,763
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,676
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,713
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2,84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,040
Medio básico	
$O_3(g) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + 2OH^-(aq)$	+1,246
$OCl^-(aq) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2OH^-(aq)$	+0,890
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0,401
$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0,828

$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{semicélula de reducción}) - E^\circ(\text{semicélula de oxidación})$$
$$= 1{,}358\text{ V} - (-0{,}763\text{ V}) = 2{,}121\text{ V}$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el valor de E°_{cel} para la reacción en la que el $Cl_2(g)$ oxida el $Fe^{2+}(aq)$ a $Fe^{3+}(aq)$?

$$2Fe^{2+}(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2Cl^-(aq) \qquad E^\circ_{cel} = ?$$

Ejemplo práctico B: Utilice los datos de la Tabla 21.1 para determinar E°_{cel} de la reacción redox en la que el $MnO_4^-(aq)$ oxida el $Fe^{2+}(aq)$ a $Fe^{3+}(aq)$ en medio ácido.

EJEMPLO 21.3

Determinación de un valor desconocido de $E°$ a partir de una medida de $E°_{cel}$. El cadmio se encuentra en pequeñas cantidades acompañando al zinc. Al contrario que el zinc, que en pequeñas cantidades es un elemento esencial, el cadmio es un veneno para el medio ambiente. Para determinar las concentraciones de iones cadmio por medidas de propiedades eléctricas, se necesita el potencial de reducción estándar del electrodo Cd^{2+}/Cd. Se mide el voltaje de la siguiente célula voltaica:

$$Cd(s)|Cd^{2+}(1\ M)||Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s) \qquad E°_{cel} = 0{,}743\ V$$

¿Cuál es el potencial de reducción estándar del electrodo Cd^{2+}/Cd?

Solución

Conocemos el potencial de una semicélula y $E°_{cel}$ para la reacción redox neta. Podemos obtener el potencial de electrodo estándar desconocido, $E°_{Cd^{2+}/Cd}$.

$$E°_{cel} = E°(\text{derecha}) - E°(\text{izquierda})$$

$$0{,}743\ V = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{Cd^{2+}/Cd}$$

$$= 0{,}340\ V - E°_{Cd^{2+}/Cd}$$

$$E°_{Cd^{2+}/Cd} = 0.340\ V - 0.743\ V = -0{,}403\ V$$

Ejemplo práctico A: En medio ácido, el ion dicromato oxida al ácido oxálico, $H_2C_2O_4(aq)$, a $CO_2(g)$, es una reacción con $E°_{cel} = 1{,}81$ V.

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3\,H_2C_2O_4(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O + 6\,CO_2(g)$$

Utilice el valor de $E°_{cel}$ de esta reacción junto con los datos necesarios de la Tabla 21.1, para determinar $E°$ del electrodo $CO_2(g)/H_2C_2O_4(aq)$.

Ejemplo práctico B: En medio ácido el $O_2(g)$ oxida al $Cr^{2+}(aq)$ a $Cr^{3+}(aq)$. El $O_2(g)$ se reduce a $H_2O(l)$. El valor de $E°_{cel}$ para la reacción resulta ser 1,653 V. ¿Cuál es el potencial estándar de electrodo del par Cr^{3+}/Cr^{2+}?



▲ **Michael Faraday (1791-1867)**
Faraday fue ayudante de Humphry Davy y suele llamársele "el descubrimiento más importante de Davy". Entre sus muchas contribuciones a la física y la química, se encuentra el estudio sistemático de la electrólisis.



21.3 E_{cel}, ΔG y K_{eq}

Cuando una reacción transcurre en una pila voltaica, la célula realiza un trabajo denominado trabajo eléctrico. Piense en él como un trabajo de movimiento de cargas eléctricas. El trabajo total realizado es el producto de tres términos: (a) E_{cel}; (b) n, el número de moles de electrones transferidos entre los electrodos y (c) la carga eléctrica por mol de electrones, denominada **constante de Faraday** (**F**). La constante de Faraday es igual a 96 485 culombios por mol de electrones (96 485 C/mol e^-). Como el producto voltio × culombio = julio, la unidad de w_{elec} es el julio (J).

$$w_{elec} = nFE_{cel} \tag{21.13}$$

La expresión (21.13) se aplica solamente si la célula opera reversiblemente.* En el apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 20.4 se describió la cantidad de energía disponible (trabajo) que puede obtenerse de un proceso como igual a $-\Delta G$. Entonces,

$$\Delta G = -nFE_{cel} \tag{21.14}$$

* El significado de un proceso *reversible* se ilustró en la Figura 20.4. La operación reversible de una pila voltaica requiere que la corriente eléctrica de la célula se obtenga muy lentamente.

En el caso especial en que estos reactivos y productos están en sus estados estándar,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cel} \qquad (21.15)$$

Lo que más nos interesa no es calcular el trabajo, sino utilizar la Expresión (21.15) como medio de evaluar variaciones de energía Gibbs a partir de medidas de potenciales de célula, como se ilustra en el Ejemplo 21.4.

EJEMPLO 21.4

Determinación de una variación de energía Gibbs a partir de un potencial de célula. Utilice datos de E° para determinar ΔG° de la reacción

$$Zn(s) + Cl_2(g, 1\ atm) \longrightarrow ZnCl_2(aq, 1\ M)$$

Solución

Esta es la reacción neta (21.12) que tiene lugar en la célula voltaica descrita en el Ejemplo 21.2. En este tipo de problemas, necesitamos generalmente separar la ecuación neta en dos semiecuaciones. Esto nos permite determinar el valor de E°_{cel} y el número de moles de electrones (n) implicados en la reacción neta de la célula. En el Ejemplo 21.2 puede ver que $E^\circ_{cel} = 2{,}121$ V y $n = 2$ mol e$^-$. Ahora podemos utilizar la Ecuación (21.15).

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cel} = -\left(2\ \text{mol e}^- \times \frac{96{,}485\ \text{C}}{1\ \text{mol e}^-} \times 2{,}121\ \text{V}\right)$$
$$= -4{,}093 \times 10^5\ \text{J} = -409{,}3\ \text{kJ}$$

Ejemplo práctico A: Utilice datos de potenciales de electrodo para determinar ΔG° de la reacción

$$2\,Al(s) + 3\,Br_2(l) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq, 1\ M) + 6\,Br^-(aq, 1\ M) \qquad \Delta G^\circ = ?$$

Ejemplo práctico B: La célula de combustible hidrógeno-oxígeno es una célula voltaica con una reacción neta $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$. Calcule E°_{cel} para esta reacción. [*Sugerencia:* utilice datos termodinámicos del Apéndice D (Tabla D.2).]

Combinación de las semirreacciones de reducción

No solamente se puede utilizar la Ecuación (21.15) para determinar ΔG° a partir de E°_{cel} como en el Ejemplo 21.4, sino que se puede invertir el cálculo y determinar el valor de E°_{cel} a partir de ΔG°. Además, se puede aplicar la Ecuación (21.15) a las reacciones y potenciales de las semicélulas; es decir, a los potenciales estándar de electrodo, E°. Esto es lo que se debe hacer, por ejemplo, para determinar E° de la semirreacción

$$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s)$$

Los únicos datos sobre el Fe(s) y sus iones que aparecen en la Tabla 21.1 y en el Apéndice D son

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s),\ E^\circ = -0{,}440\ V \quad y \quad Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq),\ E^\circ = 0{,}771\ V$$

La semiecuación que se busca es simplemente la suma de estas dos semiecuaciones, pero el valor deseado de E° no es la suma de $-0{,}440$ V y $0{,}771$ V. Lo que se puede sumar son los valores de ΔG° para las dos semirreacciones conocidas.

$$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s); \qquad \Delta G^\circ = -2 \times F \times (-0{,}440\ V)$$
$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq); \qquad \Delta G^\circ = -1 \times F \times (0{,}771\ V)$$
$$Fe^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Fe(s); \qquad \Delta G^\circ = (0{,}880F)\ V - (0{,}771F)\ V = (0{,}109F)\ V$$



¿Está preguntándose...?

¿Qué relación hay entre el procedimiento para obtener E°_{cel} combinando dos valores de E° y la obtención de un valor desconocido de E° combinando dos valores de E°?

Acabamos de ver que se puede obtener un valor desconocido de E° a partir de dos valores conocidos de esta magnitud por medio de la expresión $\Delta G = -nFE^\circ$. Como se muestra a continuación para una reacción de desplazamiento hipotética, se puede calcular de modo similar un valor desconocido de E°_{cel} por medio de la expresión $\Delta G = -nFE^\circ_{cel}$. (Observe que para la semirreacción de oxidación, ΔG°_{ox} es simplemente el valor opuesto del correspondiente a la semirreacción inversa, ΔG°_{red}.)

Reducción: $M^{n+}(aq) + n\,e^- \longrightarrow M(s)$ $\qquad \Delta G^\circ_{red} = -nFE^\circ_{M^{n+}/M}$

Oxidación: $N(s) \longrightarrow N^{n+}(aq) + n\,e^-$

$$\Delta G^\circ_{ox} = -(\Delta G^\circ_{red}) = -(-nFE^\circ_{N^{n+}/N}) = nFE^\circ_{N^{n+}/N}$$

Global: $M^{n+}(aq) + N(s) \longrightarrow M(s) + N^{n+}(aq)$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{red} + \Delta G^\circ_{ox} = -nFE^\circ_{cel} = -nFE^\circ_{M^{n+}/M} + nFE^\circ_{N^{n+}/N}$$

Dividiendo esta ecuación por $-nF$, se obtiene la expresión familiar de E°_{cel} como diferencia de dos potenciales de electrodo.

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{M^{n+}/M} - E^\circ_{N^{n+}/N}$$

Se puede evitar este cálculo basado en valores de ΔG° y utilizar directamente la expresión

$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación})$$

porque el término $-nF$ siempre se simplifica, es decir, n, el número de electrones, tiene que ser el mismo en las semirreacciones de reducción y oxidación y en la reacción global. En cambio, cuando se obtiene un valor desconocido de E° a partir de valores conocidos de esta magnitud, el valor de n no tiene porqué coincidir y, por ello, se deben utilizar las expresiones de ΔG°.

Ahora, para obtener $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$, se puede utilizar de nuevo la Ecuación (21.15) y despejar $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe}$.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -3FE^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = (0{,}109F)\text{ V}$$

$$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = (-0{,}109F/3F)\text{ V} = -0{,}0363\text{ V}$$

Procesos espontáneos en las reacciones de oxidación-reducción

Nuestro principal criterio para la espontaneidad de un proceso es que $\Delta G < 0$. Según la Ecuación (21.14), las ecuaciones redox tienen la propiedad de ser $E_{cel} > 0$ si $\Delta G < 0$. Es decir, E_{cel} debe ser *positivo* para que ΔG sea negativo. Predecir el sentido de un proceso espontáneo en una reacción redox es un asunto relativamente sencillo si utilizamos las siguientes ideas:

- Si E_{cel} es *positivo*, la reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido *directo* para las condiciones indicadas. Si E_{cel} es *negativo*, la reacción tiene lugar de forma espontánea en sentido *inverso* para las condiciones indicadas. Si $E_{cel} = 0$, la reacción está en equilibrio para las condiciones indicadas.
- Si se *invierte* la reacción de una célula, E_{cel} cambia su signo.

En el caso especial de reactivos y productos en sus estados estándar, trabajaremos con los valores de ΔG° y E°_{cel}, como se ilustra en los Ejemplos 21.5 y 21.6.

EJEMPLO 21.5

Aplicación del criterio de espontaneidad de un proceso a una reacción redox. ¿Desplazará el aluminio metálico a los iones Cu^{2+} de sus disoluciones acuosas? Es decir, ¿tiene lugar una reacción espontánea en sentido directo para la siguiente reacción?

$$2\,Al(s) + 3\,Cu^{2+}(1\,M) \longrightarrow 3\,Cu(s) + 2\,Al^{3+}(1\,M)$$

Solución

El esquema de la célula correspondiente a esta reacción es $Al(s)|Al^{3+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$ y E°_{cel} es

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Al^{3+}/Al} \\ &= 0{,}340\text{ V} - (-1{,}676\text{ V}) = 2{,}016\text{ V} \end{aligned}$$

Como E°_{cel} es positivo, el sentido del proceso espontáneo es el de la reacción directa. El Al(s) desplazará al Cu^{2+} de sus disoluciones acuosas en condiciones estándar.

Ejemplo práctico A: Indique un ion metálico que sea desplazado de sus disoluciones acuosas por el Cu(s) y determine E°_{cel} para la reacción.

Ejemplo práctico B: Cuando se añade sodio metálico al agua del mar que tiene $[Mg^{2+}] = 0{,}0512$ M, no se obtiene magnesio metálico. Según los valores de E°, ¿debería tener lugar esta reacción de desplazamiento? ¿Qué reacción tiene lugar?

RECUERDE ▶ que E° y E°_{cel} son magnitudes *intensivas* y sus valores no dependen de las cantidades de sustancia implicadas. Así que los valores de estas magnitudes no dependen de cómo se escriba la reacción de la célula. En este caso también podríamos haberla escrito como

$$Al(s) + \frac{3}{2}Cu^{2+}(1\,M) \longrightarrow \frac{3}{2}Cu(s) + Al^{3+}(1\,M)$$

o

$$\frac{2}{3}Al(s) + Cu^{2+}(1\,M) \longrightarrow Cu(s) + \frac{2}{3}Al^{3+}(1\,M).$$

Aunque en el Ejemplo 21.5 utilizamos potenciales de electrodo y el voltaje de una célula para predecir una reacción espontánea, no es necesario que la reacción se lleve a cabo en una célula voltaica. Es importante recordar esto. Así, como se muestra en la Figura 21.7, el Cu^{2+} será desplazado de sus disoluciones acuosas simplemente añadiendo aluminio metálico. Otro punto a destacar, ilustrado en el Ejemplo 21.6, es que frecuentemente podemos dar respuestas cualitativas a preguntas referentes a reacciones redox sin necesidad de llevar a cabo un cálculo completo de E°_{cel}.



▲ FIGURA 21.7
Reacción de Al(s) y Cu^{2+}(aq)
Observe los agujeros en la hoja de Al(s) causados por la disolución. Observe también el depósito oscuro de Cu(s) en el fondo del vaso.

EJEMPLO 21.6

Predicciones cualitativas a partir de datos de potenciales de electrodo. Las sales peroxodisulfato como el $Na_2S_2O_8$ son agentes oxidantes utilizados para blanquear. Los dicromatos como el $K_2Cr_2O_7$ se han utilizado en el laboratorio como agentes oxidantes. ¿Cuál será mejor oxidante en disolución ácida y condiciones estándar, el $S_2O_8^{2-}$ o $Cr_2O_7^{2-}$?

Solución

En una reacción redox el agente oxidante se reduce. Cuanto mayor sea la tendencia a esta reducción, mejor será el agente oxidante. A su vez, la tendencia a la reducción se mide por el valor de E°. Como el valor de E° para la reducción de $S_2O_8^{2-}$(aq) a SO_4^{2-}(aq) (2,01 V) es mayor que el de la reducción de $Cr_2O_7^{2-}$(aq) a Cr^{3+}(aq) (1,33 V), el mejor agente oxidante será el $S_2O_8^{2-}$(aq).

Ejemplo práctico A: Un procedimiento barato de producir peroxodisulfatos consistiría en pasar O_2(g) a través de una disolución ácida conteniendo iones sulfato. ¿Es factible este método en condiciones estándar?

(Sugerencia: ¿cuál sería la semirreacción de reducción?)

Ejemplo práctico B: Considere las siguientes observaciones: (1) Las disoluciones acuosas de Sn^{2+} son difíciles de conservar porque el oxígeno atmosférico oxida fácilmente el Sn^{2+} a Sn^{4+}. (2) Una manera de conservar las disoluciones de Sn^{2+}(aq) consiste en añadir un poco de estaño metálico. *Sin hacer cálculos detallados* explique estas dos afirmaciones utilizando datos de E°.

El comportamiento de los metales frente a los ácidos

Al discutir las reacciones redox en el Capítulo 5, hicimos notar que la mayor parte de los metales reaccionan con los ácidos como el HCl, pero unos pocos no lo hacen. Ahora estamos en condiciones de explicar esta observación. Cuando un metal, M, reacciona con un ácido como el HCl, el metal se oxida al ion metálico, como el M^{2+}. La reducción implica que el H^+ se reduzca a $H_2(g)$. Podemos expresar estas ideas como

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & M(s) \longrightarrow M^{2+}(aq) + 2\,e^- \\ \textit{Reducción:} & 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \\ \hline \textit{Global:} & M(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow M^{2+}(aq) + H_2(g) \end{array}$$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{M^{2+}/M} = 0\,V - E^\circ_{M^{2+}/M} = -E^\circ_{M^{2+}/M}$$

En esta expresión, los metales con potenciales de electrodo estándar *negativos* dan valores *positivos* de E°_{cel}. Estos metales desplazarán al $H_2(g)$ de sus disoluciones ácidas. Así que todos los metales que aparecen *por debajo* del hidrógeno en la Tabla 21.1 (desde el Pb hasta el Li) deben reaccionar con ácidos.

En los ácidos como el HCl, HBr y HI el agente oxidante es el H^+ (es decir, H_3O^+). Algunos metales que no reaccionan con el HCl sí lo hacen con ácidos conteniendo un *anión* que sea mejor agente oxidante que H^+. El ion nitrato es un buen agente oxidante en disolución ácida y la plata metálica, que no reacciona con HCl(aq), lo hace fácilmente con el ácido nítrico, $HNO_3(aq)$.

$$3\,Ag(s) + NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,Ag^+(aq) + NO(g) + 2\,H_2O \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}156\,V$$

Relación entre E°_{cel} y K_{eq}

La Ecuación (21.15) relaciona ΔG° y E°_{cel}. En el Capítulo 20 vimos una relación entre ΔG° y K_{eq}, Ecuación (20.12). Por tanto, las tres magnitudes se relacionan entre sí de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_{eq} = -nFE^\circ_{cel}$$

y, por consiguiente,

$$E^\circ_{cel} = \frac{RT}{nF}\ln K_{eq} \qquad (21.16)$$

En la Ecuación (21.16), R tiene un valor de 8,3145 J mol^{-1} K^{-1} y n representa el número de moles de electrones implicados en la reacción. Entonces, si se especifica una temperatura de 25 °C = 298,15 K (temperatura a la que generalmente se determinan los potenciales de electrodo), podemos reemplazar la combinación de términos "RT/F" en la Ecuación (21.16) por una sola constante. Esta constante adopta el valor 0,025693 J/C = 0,025693 V.

$$E^\circ_{cel} = \frac{RT}{nF}\ln K_{eq} = \frac{8{,}3145\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \times 298{,}15\,\text{K}}{n \times 96485\,\text{C mol}^{-1}}\ln K_{eq}$$

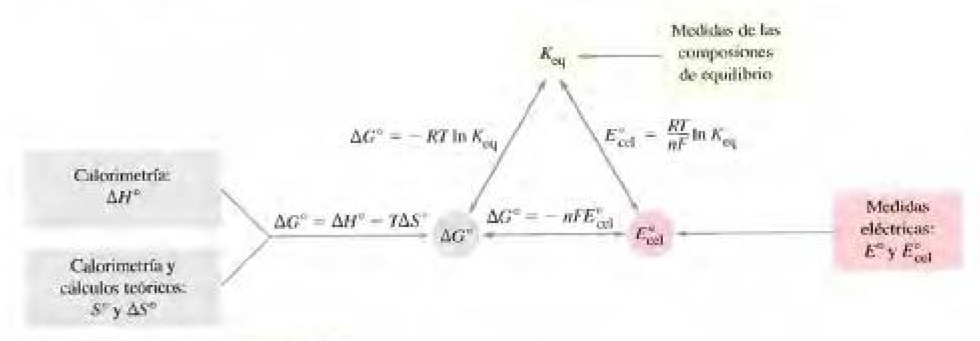
$$E^\circ_{cel} = \frac{0{,}025693\,V}{n}\ln K_{eq} \qquad (21.17)$$

En el Ejemplo 21.7 se ilustra la relación entre E°_{cel} y K_{eq}. La Figura 21.8 resume las relaciones importantes de termodinámica, equilibrio y electroquímica.

EJEMPLO 21.7

Relación entre K_{eq} y E°_{cel} para una reacción redox. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_{eq} para la reacción entre el cobre metálico y los iones hierro(III) en disolución acuosa a 25 °C?

$$Cu(s) + 2\,Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) \qquad K_{eq} = ?$$



▲ **FIGURA 21.8**
Resumen de las relaciones electroquímicas, termodinámicas y de equilibrio más importantes

Solución

Primero utilice datos de la Tabla 21.1 para determinar $E°_{cel}$.

$$\begin{aligned} E°_{cel} &= E°(\text{semicélula de reducción}) - E°(\text{semicélula de oxidación}) \\ &= E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E°_{Cu^{2+}/Cu} \\ &= 0{,}771\ V - 0{,}340\ V = 0{,}431\ V \end{aligned}$$

El número de moles de electrones para la reacción de la célula es 2.

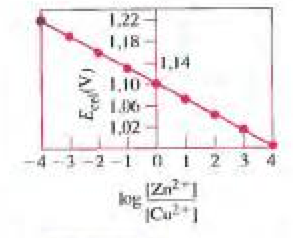
$$E°_{cel} = 0{,}431\ V = \frac{0{,}02569\ V}{2} \ln K_{eq} \qquad \ln K_{eq} = \frac{2 \times 0{,}431\ V}{0{,}02569\ V} = 33{,}6$$

$$K_{eq} = e^{33{,}6} = 4 \times 10^{14}$$

Ejemplo práctico A: ¿Es de esperar que el Al(s) desplace por completo al Cu^{2+} de sus disoluciones acuosas?

(Sugerencia: base su respuesta en el valor de K_{eq} para la reacción de desplazamiento. Determinamos el valor de $E°_{cel}$ para esta reacción en el Ejemplo 21.5.)

Ejemplo práctico B: ¿Es de esperar que la reacción entre el Sn(s) y el Pb^{2+}(aq) transcurra por completo? Razone su respuesta.



▲ **FIGURA 21.9**
Variación de E_{cel} con las concentraciones de los iones
La reacción de la célula es $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ y tiene $E°_{cel} = 1{,}103$ V.

21.4 E_{cel} en función de las concentraciones

Cuando combinamos potenciales estándar de electrodo obtenemos un valor estándar de $E°_{cel}$ como $E°_{cel} = 1{,}103$ V para la pila voltaica de la Figura 21.4. Sin embargo, para la siguiente reacción de una célula en condiciones *no estándar*, el valor medido de E_{cel} no es 1,103 V.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(2{,}0\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(0{,}10\ M) + Cu(s) \qquad E_{cel} = 1{,}142\ V$$

Las medidas experimentales de potenciales de célula se hacen frecuentemente en condiciones no estándar y estas medidas tienen gran importancia, especialmente para llevar a cabo análisis químicos.

Basándonos en el principio de Le Châtelier, podemos predecir que si se *aumenta* la concentración de un reactivo (Cu^{2+}) mientras que se *disminuye* la concentración de un producto (Zn^{2+}) se favorece la reacción directa. El Zn(s) desplazaría al Cu^{2+}(aq) incluso con más facilidad que en las condiciones de estado estándar y $E_{cel} > 1{,}103$ V. Se encuentra que E_{cel} varía linealmente con log ($[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$), como se muestra en la Figura 21.9.



▲ **Walther Nernst (1864-1941)** Nerst tenía sólo 25 años cuando formuló su ecuación relacionando los voltajes de las células y las concentraciones. Se le atribuye también haber propuesto el concepto de producto de solubilidad ese mismo año. En 1906 enunció su "teorema del calor", que ahora conocemos como tercer principio de la termodinámica.

No es difícil establecer una relación entre el potencial de la célula, E_{cel}, y las concentraciones de reactivos y productos. Podemos tomar la Ecuación (20.11) del Capítulo 20,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

ΔG y ΔG° pueden sustituirse por $-nFE_{cel}$ and $-nFE^\circ_{cel}$, respectivamente.

$$-nFE_{cel} = -nFE^\circ_{cel} + RT \ln Q$$

Ahora, dividiendo por $-nF$ se obtiene

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Esta ecuación fue propuesta por primera vez por Walther Nernst en 1889 y suele ser utilizada por los químicos analíticos en la forma en que Nernst la formuló. Se puede obtener la **ecuación de Nernst** pasando de logaritmos neperianos a decimales ($\ln Q = 2{,}3026 \log Q$).

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{2{,}3026\ RT}{nF} \log Q$$

Si se toma una temperatura de 298,15 K y se sustituye el término RT/F por 0,025693 V, como se hizo al obtener la Ecuación (21.17) se encuentra que $2{,}3026\ RT/F = 2{,}3026 \times 0{,}025693\ \text{V} = 0{,}059161\ \text{V}$, generalmente redondeado a 0,0592 V. La forma final de la ecuación de Nernst es

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (21.18)$$

En la ecuación de Nernst se hacen las siguientes sustituciones habituales en Q: $a = 1$ para las actividades de sólidos y líquidos puros, presiones parciales (atm) para las actividades de los gases y molaridades para las actividades de los componentes de la disolución. En el Ejemplo 21.8 se ve que la ecuación de Nernst no está limitada a las condiciones estándar y permite calcular E_{cel} para cualquier concentración.

EJEMPLO 21.8

Aplicación de la ecuación de Nernst para determinar E_{cel}. ¿Cuál es el valor de E_{cel} para la pila voltaica representada en la Figura 21.10 y cuyo esquema se da a continuación?

$$\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(0{,}10\ \text{M}), \text{Fe}^{3+}(0{,}20\ \text{M})||\text{Ag}^{+}(1{,}0\ \text{M})|\text{Ag(s)} \qquad E_{cel} = ?$$

Solución

Cuando se utiliza la ecuación de Nernst son necesarias dos etapas. Primero se determina E°_{cel} utilizando los datos de la Tabla 21.1 para escribir

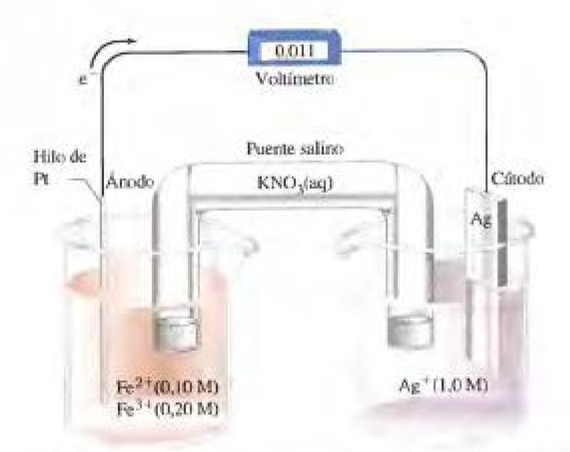
$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) \\ &= E^\circ_{Ag^+/Ag} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \qquad (21.19) \\ &= 0{,}800\ \text{V} - 0{,}771\ \text{V} = 0{,}029\ \text{V} \end{aligned}$$

Ahora para determinar E_{cel} para la reacción

$$\text{Fe}^{2+}(0{,}10\ \text{M}) + \text{Ag}^{+}(1{,}0\ \text{M}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(0{,}20\ \text{M}) + \text{Ag(s)} \qquad E_{cel} = ? \qquad (21.20)$$

se sustituyen en la ecuación de Nernst (21.18) los valores adecuados, comenzando con $E^\circ_{cel} = 0{,}029\ \text{V}$ y $n = 1$,

$$E_{cel} = 0{,}029\ \text{V} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ag}^{+}]}$$



▲ **FIGURA 21.10 Pila voltaica en condiciones no estándar. Ilustración del Ejemplo 21.8**

y las concentraciones $[Fe^{2+}] = 0,10\ M$; $[Fe^{3+}] = 0,20\ M$; $[Ag^+] = 1,0\ M$.

$$E_{cel} = 0,029\ V - 0,0592\ V \log \frac{0,20}{0,10 \times 1,0}$$
$$= 0,029\ V - 0,0592\ V \times \log 2 = 0,029\ V - 0,018\ V$$
$$= 0,011\ V$$

Ejemplo práctico A: Calcule E_{cel} para la siguiente pila voltaica.

$$Al(s)|Al^{3+}(0,36\ M)||Sn^{4+}(0,086\ M), Sn^{2+}(0,54\ M)|Pt$$

Ejemplo práctico B: Calcule E_{cel} para la siguiente pila voltaica.

$$Pt(s)|Cl_2(1\ atm)|Cl^-(1,0\ M)||Pb^{2+}(0,050\ M), H^+(0,10\ M)|PbO_2(s)$$

En la sección precedente se desarrolló un criterio para el proceso espontáneo ($E_{cel} > 0$), pero sólo se utilizó este criterio con datos de $E°$ de la Tabla 21.1. Frecuentemente se encuentra que las conclusiones cualitativas establecidas utilizando valores de $E°_{cel}$ son también válidas en un amplio intervalo de condiciones no estándar. Sin embargo, como se ilustra en el Ejemplo 21.9, cuando $E°_{cel}$ es del orden de unas pocas décimas de voltio, hace falta a veces determinar E_{cel} en condiciones no estándar para poder aplicar el criterio de espontaneidad de las reacciones redox.

EJEMPLO 21.9

Predicción de reacciones espontáneas en condiciones no estándar. ¿Será espontánea la reacción de la célula tal como está escrita para la siguiente célula?

$$Sn(s)|Sn^{2+}(0,50\ M)||Pb^{2+}(0,0010\ M)|Pb(s)$$

Solución

Para determinar $E°_{cel}$ a partir de datos de $E°$ escribimos en primer lugar

$$E°_{cel} = E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo})$$
$$= E°_{Pb^{2+}/Pb} - E°_{Sn^{2+}/Sn}$$
$$= -0,125\ V - (-0,137)\ V = 0,012\ V$$

A continuación para determinar E_{cel} para la reacción

$$Sn(s) + Pb^{2+}(0{,}0010\ M) \longrightarrow Pb(s) + Sn^{2+}(0{,}50\ M) \qquad E_{cel} = ?$$

sustituimos en la ecuación de Nernst los siguientes datos: $E^{\circ}_{cel} = 0{,}012\ V$, $n = 2$, $[Sn^{2+}] = 0{,}50\ M$ y $[Pb^{2+}] = 0{,}0010\ M$.

$$E_{cel} = 0{,}012\ V - \frac{0{,}0592\ V}{2} \log \frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$$

$$= 0{,}012\ V - 0{,}0296\ V \log \frac{0{,}50}{0{,}0010} = 0{,}012\ V - 0{,}0296\ V \log 500$$

$$= 0{,}012\ V - 0{,}080\ V = -0{,}068\ V$$

Como $E_{cel} < 0$, concluimos que la reacción no es espontánea tal como está escrita.

Ejemplo práctico A: ¿Será espontánea la reacción de la célula tal como está escrita para la siguiente célula?

$$Cu(s)|Cu^{2+}(0{,}15\ M)||Fe^{3+}(0{,}35\ M), Fe^{2+}(0{,}25\ M)|Pt(s)$$

Ejemplo práctico B: ¿Para qué valor de $[Sn^{2+}]/[Pb^{2+}]$ no será espontánea en ningún sentido la reacción de la célula del Ejemplo 21.9 ?

Células de concentración

La pila voltaica de la Figura 21.11 está formada por dos electrodos de hidrógeno. Uno es el electrodo estándar de hidrógeno (EEH) y el otro es un electrodo de hidrógeno inmerso en una disolución de valor de $[H^+]$ desconocido, menor de 1 M. El esquema de la célula es

$$Pt|H_2(g, 1\ atm)|H^+(x\ M)||H^+(1\ M)|H_2(g, 1\ atm)|Pt$$

La reacción que tiene lugar en esta célula es

$$\textit{Reducción:} \quad 2\,H^+(1\ M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\ atm)$$

$$\textit{Oxidación:} \quad H_2(g, 1\ atm) \longrightarrow 2\,H^+(x\ M) + 2\,e^-$$

$$\textit{Global:} \quad 2\,H^+(1\ M) \longrightarrow 2\,H^+(x\ M) \qquad (21.21)$$

$$E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0\ V$$

La pila voltaica de la Figura 21.11 se denomina célula de concentración. Una **célula de concentración** consiste en dos semicélulas con *idénticos electrodos* pero concentraciones iónicas diferentes. Como los dos electrodos son idénticos, los potenciales estándar de

▶ FIGURA 21.11
Célula de concentración
La célula está formada por dos electrodos de hidrógeno. El electrodo de la derecha es un EEH. La oxidación tiene lugar en el ánodo de la izquierda, donde $[H^+]$ es inferior a 1 M. La lectura del voltímetro es directamente proporcional al pH de la disolución en el compartimento anódico.

electrodo tienen igual valor numérico y al restarlos entre sí resulta $E^{\circ}_{cel} = 0$. Sin embargo, como las concentraciones iónicas son distintas, hay una diferencia de potencial entre las dos semicélulas. El proceso espontáneo en una célula de concentración siempre tiene lugar en el sentido de dilución de la disolución más concentrada, mientras que la disolución diluida se hace más concentrada. El resultado final es el mismo que si simplemente se hubiesen mezclado las dos disoluciones. Sin embargo, en una célula de concentración utilizamos la tendencia natural a que la entropía aumente en un proceso de mezcla como medio de producir electricidad.

La ecuación de Nernst para la reacción (21.21) toma la forma

$$E_{cel} = E^{\circ}_{cel} - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \log \frac{x^2}{1^2}$$

que puede simplificarse como

$$E_{cel} = 0 - \frac{0{,}0592\ \text{V}}{2} \times 2 \log \frac{x}{1} = -0{,}0592\ \text{V} \log x$$

Como x es $[H^+]$ en la disolución desconocida y $-\log x = -\log[H^+] = \text{pH}$ el resultado final es

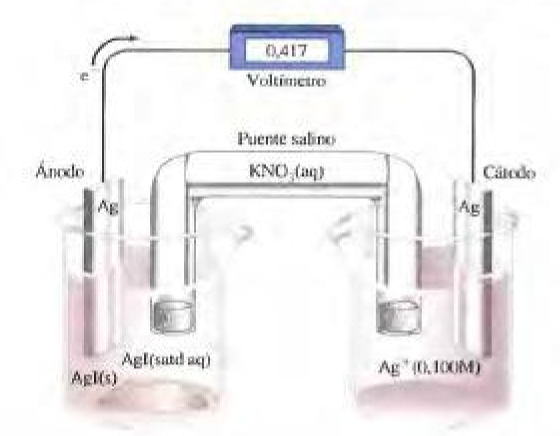
$$E_{cel} = (0{,}0592\ \text{pH})\ \text{V} \tag{21.22}$$

donde el pH es el de la disolución de concentración desconocida. Si esta disolución tiene un pH de 3,50, por ejemplo, el voltaje medido para la célula de la Figura 21.11 será $E_{cel} = (0{,}0592 \times 3{,}50)\ \text{V} = 0{,}207\ \text{V}$.

Los electrodos de hidrógeno son difíciles de construir y de utilizar. La superficie del metal Pt debe prepararse y mantenerse de modo especial, hay que controlar la presión del gas y no puede utilizarse el electrodo en presencia de agentes oxidantes o reductores fuertes. Es preferible sustituir el EEH de la Figura 21.11 por un electrodo de referencia distinto y el otro electrodo de hidrógeno por un *electrodo de vidrio*. Un electrodo de vidrio consiste en una membrana fina de vidrio conteniendo HCl(aq) y un alambre de plata recubierto de AgCl(s). Cuando el electrodo de vidrio se sumerge en una disolución, se intercambian los iones H^+ a través de la membrana. El potencial que se establece sobre el alambre de plata depende de $[H^+]$ en la disolución problema. Los electrodos de vidrio se encuentran muy frecuentemente en los pH-metros de laboratorios (Figura 21.12).



▶ **FIGURA 21.12**
Electrodo de vidrio y pH-metro
El potencial de un electrodo de vidrio depende de la concentración de iones hidrógeno de la disolución problema. El pH-metro transforma la diferencia de potencial entre el electrodo de vidrio y un electrodo de referencia en una lectura de pH.



▶ FIGURA 21.13
Célula de concentración para determinar K_{sp} del AgI
El electrodo de plata en el compartimento anódico está en contacto con una disolución saturada de AgI.
En el compartimento catódico $[Ag^+] = 0,100$ M.

Medida de K_{sp}

En una célula de concentración el valor de E_{cel} depende de la diferencia en las concentraciones de los iones en las dos semicélulas. Esta relación también proporciona un método de determinación de valores de K_{sp} para compuestos iónicos poco solubles. Considere la siguiente célula de concentración

$$Ag(s)|Ag^+(satd\ AgI)||Ag^+(0{,}100\ M)|Ag \qquad E_{cel} = 0{,}417\ V$$

En el ánodo hay un electrodo de plata inmerso en una disolución acuosa saturada de ioduro de plata. En el cátodo hay otro electrodo de plata inmerso en una disolución con $[Ag^+] = 0{,}100$ M. Las dos semicélulas se conectan mediante un puente salino y la medida del voltaje de la célula es 0,417 V (Figura 21.13). La reacción que tiene lugar en esta célula de *concentración* es

$$\begin{array}{lr} \textit{Reducción:} & Ag^+(0{,}100\,M) + e^- \longrightarrow Ag(s) \\ \textit{Oxidación:} & Ag(s) \longrightarrow Ag^+(satd\ AgI) \\ \hline \textit{Global:} & Ag^+(0{,}100\ M) \longrightarrow Ag^+(satd\ AgI) \end{array} \qquad (21.23)$$

Completamos el cálculo de K_{sp} del ioduro de plata en el Ejemplo 21.10.

EJEMPLO 21.10

Utilización de una célula voltaica para determinar K_{sp} de un soluto poco soluble. Calcule K_{sp} para el AgI con los datos suministrados para la reacción (21.23).

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq) \qquad K_{sp} = ?$$

Solución

Representemos por x el valor de $[Ag^+]$ en una disolución saturada de ioduro de plata. A continuación se puede aplicar la ecuación de Nernst a la reacción (21.23) (Por simplicidad se ha omitido en las ecuaciones la unidad V que debería aparecer en varios sitios.)

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{[Ag^+]_{satd\,AgI}}{[Ag^+]_{0{,}100\,M\,disol}}$$

$$= E^\circ_{cel} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{x}{0{,}100}$$

$$0{,}417 = 0 - 0{,}0592(\log x - \log 0{,}100)$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por 0,0592,

$$\frac{0{,}417}{0{,}0592} = -\log x + \log 0{,}100$$

$$\log x = \log 0{,}100 - \frac{0{,}417}{0{,}0592} = -1{,}00 - 7{,}04 = -8{,}04$$

$$[Ag^+] = 10^{-8{,}04} = 9{,}1 \times 10^{-9}\ M$$

Como en una disolución saturada de AgI las concentraciones de Ag^+ e I^- son iguales,

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = (9{,}1 \times 10^{-9})(9{,}1 \times 10^{-9}) = 8{,}3 \times 10^{-17}$$

Ejemplo práctico A: El valor de K_{sp} para el AgCl $= 1{,}8 \times 10^{-10}$. ¿Cuál sería el valor medido de E_{cel} para la pila voltaica del Ejemplo 21.10 si en la semicélula anódica hubiese AgCl(aq) y AgCl(s)?

Ejemplo práctico B: Calcule K_{sp} para el PbI_2 a partir de la siguiente información de una célula de concentración:

$$Pb(s)|Pb^{2+}(\text{satd } PbI_2)||Pb^{2+}(0{,}100\ M)|Pb(s) \qquad E_{cel} = 0{,}0567\ V$$

21.5 Baterías y pilas: obtención de electricidad por medio de reacciones químicas

▶ Las baterías tienen una importancia vital en la sociedad moderna. Se estima que la producción anual de baterías en las naciones desarrolladas es superior a 10 baterías por persona.

Una **batería** es un dispositivo que almacena energía química para ser liberada más tarde como electricidad. Algunas baterías están formadas por una sola pila voltaica con dos electrodos y un electrolito o electrolitos adecuados; un ejemplo es la célula de una linterna. Otras baterías están formadas por dos o más células voltaicas conectadas en serie, es decir, polo positivo con negativo, para aumentar el voltaje total; un ejemplo es la batería de un automóvil. En esta sección consideraremos tres tipos de pilas y baterías.

- **Baterías primarias o pilas** (*células primarias*). La reacción de la célula no es reversible. Cuando los reactivos se han transformado casi por completo en productos, no se produce más electricidad y se dice que la batería se ha agotado.
- **Baterías secundarias** (*células secundarias*). La reacción de la célula puede invertirse, haciendo pasar electricidad a través de la batería (cargándola). Esto significa que la batería puede utilizarse durante varios cientos o más ciclos de descarga seguida de carga.
- **Baterías de flujo y células de combustible**. Los materiales (reactivos, productos, electrolitos) pasan a través de la batería, que es un dispositivo para convertir energía química en energía eléctrica.



▲ **FIGURA 21.14**
Pila Leclanché (pila seca)
Los componentes principales de la célula son una barra de grafito (carbono) que hace de cátodo, un recipiente de zinc que hace de ánodo y un electrolito.

Pila Leclanché (pila seca)

La más conocida de todas las células voltaicas es la *pila Leclanché*, inventada por el químico francés Georges Leclanché (1839-1882) en la década de 1860. La pila Leclanché, popularmente conocida como *pila seca* porque no hay presente ningún líquido libre o como *pila de linterna*, se representa en la Figura 21.14. En esta célula, la oxidación tiene lugar en un ánodo de zinc y la reducción en cátodo de carbono inerte (grafito). El electrolito es una pasta húmeda de MnO_2, $ZnCl_2$, NH_4Cl y carbón en polvo. El voltaje máximo de la célula es 1,55 V. La semirreacción anódica (oxidación) es simple.

$$\textit{Oxidación:} \quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

La reducción es más compleja. Esencialmente implica la reducción de MnO_2 a compuestos en los que el Mn tiene un estado de oxidación de +3, por ejemplo

$$\textit{Reducción:} \quad 2\,MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq)$$



▲ **E°_{cel} es una propiedad intensiva.**
El voltaje de una pila seca no depende del tamaño de la batería; todas las que se muestran en la foto son baterías de 1,5 V.

Hay una reacción ácido-base entre el NH_4^+ (procedente de NH_4Cl) y el OH^-.

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$$

No puede permitirse que el $NH_3(g)$ se acumule alrededor del cátodo porque distorsionaría la corriente al adherirse al electrodo. Esto se evita mediante una reacción entre el Zn^{2+} y el $NH_3(g)$ para formar el ion complejo $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$, que cristaliza como cloruro.

$$Zn^{2+}(aq) + 2\,NH_3(g) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2(s)$$

La pila Leclanché es una célula *primaria*, no puede ser recargada. La pila Leclanché es barata, pero tiene algunos inconvenientes. Cuando se extrae rápidamente corriente de la célula, se acumulan en los electrodos productos como el NH_3, haciendo que disminuya el voltaje. Además, como el electrolito es un medio *ácido*, el zinc metálico acaba por disolverse.

Una forma mejor de la pila Leclanché es la *pila alcalina*, que utiliza como electrolito NaOH o KOH en vez de NH_4Cl. La semirreacción de reducción es la misma, pero la de oxidación implica la formación de $Zn(OH)_2(s)$, un proceso que podemos considerar de dos etapas.

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-$$
$$Zn^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s)$$
$$\overline{Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-}$$

Las ventajas de la pila alcalina son que el zinc no se disuelve tan fácilmente en un medio básico (alcalino) como en uno ácido y que la pila mantiene mejor su voltaje al extraerse corriente de ella.

Acumulador o batería de plomo

La batería *secundaria* más conocida, utilizada en automóviles desde aproximadamente 1915, es el *acumulador o batería de plomo*, representada en la Figura 21.15. Un acumulador puede utilizarse repetidamente porque utiliza reacciones químicas reversibles; es decir, la energía descargada puede restablecerse suministrando corriente eléctrica para recargar la célula.



▲ FIGURA 21.15 **Batería de plomo o acumulador**
La composición de los electrodos se describe en el texto. La reacción que tiene lugar cuando la célula se descarga viene dada por la Ecuación (21.24). El voltaje de la célula es 2,02 V. En esta figura hay dos placas anódicas conectadas en paralelo y dos placas catódicas conectadas de igual forma.

Los reactivos en una batería de plomo son plomo poroso dispuesto sobre una rejilla de plomo en el ánodo, óxido de plomo(IV) de color marrón rojizo sobre una rejilla de plomo en el cátodo y ácido sulfúrico diluido, con aproximadamente un 35 por ciento en masa de H_2SO_4. La ionización del H_2SO_4 en este fuerte medio ácido no es completa, están presentes tanto el $HSO_4^-(aq)$ como el $SO_4^{2-}(aq)$, pero predomina el HSO_4^-. Las semirreacciones y la reacción neta son

Reducción: $PbO_2(s) + 3\,H^+(aq) + HSO_4^-(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$

Oxidación: $Pb(s) + HSO_4^-(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(aq) + 2\,e^-$

Global: $PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,HSO_4^-(aq) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$ (21.24)

$$E_{cel} = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{PbSO_4/Pb} = 1{,}74\text{ V} - (-0{,}28\text{ V}) = 2{,}02\text{ V}$$

▶ Las semirreacciones en el acumulador de plomo pueden considerarse en dos etapas: (1) oxidación del Pb(s) a $Pb^{2+}(aq)$ y reducción del $PbO_2(s)$ a $Pb^{2+}(aq)$, seguidas de (2) precipitación del $PbSO_4(s)$ en ambos electrodos.

Cuando se arranca el motor de un automóvil, inicialmente la batería se descarga. Una vez está el automóvil en movimiento, la batería se recarga constantemente mediante un alternador movido por el motor. A veces las placas de la batería se recubren de $PbSO_4(s)$ y el electrolito está tan diluido en agua que es necesario recargar la batería utilizando una fuente de electricidad externa. Esto hace que se produzca la reacción inversa de la (21.24), una reacción no espontánea.

$$2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,HSO_4^-(aq) \qquad E_{cel} = -2{,}02\text{ V}$$

Para evitar *cortocircuitos* causados por el contacto de ánodo y cátodo, se separan mediante hojas de material aislante las placas alternantes del ánodo y el cátodo. Se conectan eléctricamente un grupo de ánodos por un lado y un grupo de cátodos por otro. Esta conexión en paralelo aumenta el área del electrodo en contacto con la disolución de electrolito y con ella la capacidad de la célula para suministrar corriente. Las células se unen a continuación en serie, positivo con negativo, para obtener una batería. La típica batería de 12 V está formada por seis células, cada una de las cuales tiene un potencial de aproximadamente 2 V.

Célula de plata-zinc. Pila de botón

El esquema de la *célula de plata-zinc* de la Figura 21.16 es

$$Zn(s), ZnO(s)|KOH(satd)|Ag_2O(s), Ag(s)$$

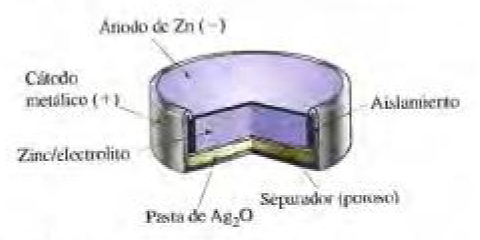
Las semirreacciones de descarga son

Reducción: $Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + 2\,OH^-(aq)$

Oxidación: $Zn(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$

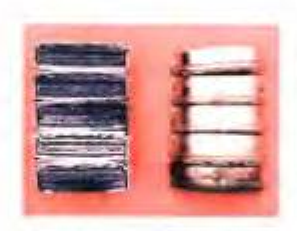
Global: $Zn(s) + Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s)$ (21.25)

Como en la reacción neta no está implicada ninguna especie en disolución, hay una cantidad muy pequeña de electrolito y los electrodos pueden mantenerse muy próximos en-



▲ **FIGURA 21.16 Célula plata-zinc o pila de botón**

tre sí. El voltaje de la célula es 1,8 V y su capacidad de almacenamiento es seis veces mayor que la de una batería de plomo del mismo tamaño. Estas características hacen que las células como la de plata-zinc puedan ser usadas en baterías de botón. Estas baterías miniatura se utilizan en relojes, audífonos y cámaras. Además, estas baterías también cumplen los requisitos de las naves espaciales, satélites, misiles, cohetes, vehículos de lanzamiento espacial, torpedos, submarinos y sistemas de mantenimiento de la vida. En la misión *Pathfinder* a Marte, se utilizaron células solares para proporcionar energía a los sistemas de maniobra y de crucero. Las necesidades de almacenamiento de energía del módulo de aterrizaje se resolvieron con baterías de plata-zinc modificadas, con una capacidad de almacenamiento tres veces superior a la de la batería recargable níquel-cadmio estándar.



▲ Célula recargable níquel-cadmio o batería nicad.

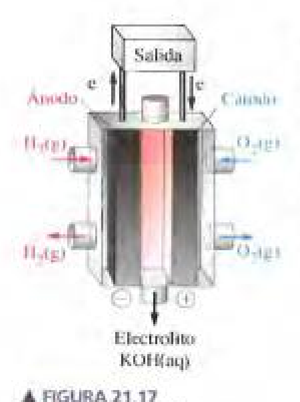
Célula de níquel-cadmio, una batería recargable

La *célula de níquel-cadmio (o batería nicad)* se suele utilizar en aparatos eléctricos portátiles, tales como las maquinillas de afeitar o las calculadoras de bolsillo. El ánodo de esta batería es cadmio metálico y el cátodo es el compuesto de Ni(III), NiO(OH), dispuesto sobre un soporte de níquel metálico. Las reacciones de las semicélulas en la descarga de la batería níquel-cadmio son

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & Cd(s) + 2\,NiO(OH)(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s) \end{array}$$

Esta batería proporciona un voltaje bastante constante de 1,4 V. Las reacciones se invierten cuando la batería se recarga conectándola a una fuente externa de voltaje. Este tipo de baterías puede recargarse muchas veces porque los productos sólidos se adhieren a la superficie de los electrodos.

Células de combustible



▲ **FIGURA 21.17**
Célula de combustible hidrógeno-oxígeno
Un requisito clave de las células de combustible son los electrodos porosos, que permiten un fácil acceso de los reactivos gaseosos al electrolito. Los electrodos elegidos también deben catalizar las reacciones en los electrodos.

Se consideran a continuación dos tipos de células que corresponden al tercer tipo en la clasificación descrita al comienzo de esta sección, es decir, baterías de flujo.

Durante la mayor parte del siglo XX, los científicos han investigado la posibilidad de convertir la energía química de los combustibles directamente en electricidad. El proceso esencial en una célula de combustible es *combustible + oxígeno → productos de oxidación*. Las primeras células de combustible se basaron en la reacción entre hidrógeno y oxígeno. La Figura 21.17 representa una de estas células de combustible. La reacción global es que el $H_2(g)$ y el $O_2(g)$ en medio básico producen $H_2O(l)$.

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq) \\ \textit{Oxidación:} & 2\,\{H_2(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,e^-\} \\ \hline \textit{Global:} & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array} \qquad (21.26)$$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{H_2O/H_2} = 0{,}401\ V - (-0{,}828\ V) = 1{,}229\ V$$

En una célula electroquímica la máxima cantidad teórica de energía eléctrica disponible es la variación de energía Gibbs para la reacción de la célula, ΔG°. La máxima cantidad de energía liberada cuando se quema un combustible es la variación de entalpía, ΔH°. Para evaluar una célula de combustible se utiliza su *valor de eficiencia*, $\varepsilon = \Delta G^\circ/\Delta H^\circ$. Para la célula de combustible de hidrógeno-oxígeno, $\varepsilon = -474{,}4\ kJ/-571{,}6\ kJ = 0{,}83$.

Cada vez está más cercano el día en se haga realidad la utilización de células de combustible basadas en la oxidación de combustibles ordinarios. Por ejemplo, las semirreacciones y la reacción de una célula que utilice gas natural (metano) son



▲ Este prototipo Toyota es un coche eléctrico con célula de combustible que produce hidrógeno a partir de gasolina.

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\,\{O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)\} \\ \textit{Oxidación:} & CH_4(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CO_2(g) + 8\,H^+ + 8\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \end{array}$$

$$\Delta H^\circ = -890\text{ kJ} \qquad \Delta G^\circ = -818\text{ kJ} \qquad \varepsilon = 0{,}92 \qquad (21.27)$$

Aunque las células de combustible de metano todavía están siendo investigadas, actualmente se está desarrollando un motor de automóvil en el que (a) se vaporiza un hidrocarburo líquido, (b) el combustible vaporizado se oxida parcialmente a CO(g); (c) se convierte el CO(g) en $CO_2(g)$ y $H_2(g)$ utilizando vapor de agua en presencia de un catalizador y (d) se introduce $H_2(g)$ y aire en una célula de combustible y se produce energía eléctrica.

Deberíamos referirnos a una célula de combustible como un *transformador de energía* en vez de una batería. Mientras haya combustible y $O_2(g)$, la célula producirá electricidad. No tiene la capacidad limitada de una batería primaria, pero tampoco la capacidad de almacenamiento de una batería secundaria. Las células de combustible basadas en la reacción (21.26) han tenido su éxito más importante como fuentes de energía para vehículos espaciales. (El agua obtenida en esta reacción es también un producto valioso de la célula de combustible.)

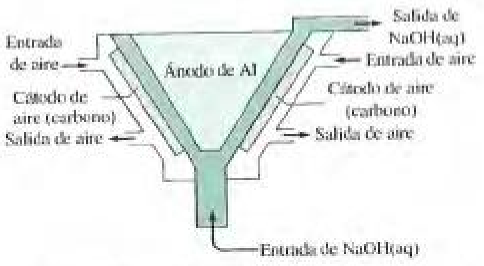
Baterías de aire

En una célula de combustible el $O_2(g)$ es el agente oxidante que oxida un combustible como $H_2(g)$ o $CH_4(g)$. Otro tipo de batería de flujo es la batería de aire, llamada así por utilizar $O_2(g)$ del aire. La sustancia que se oxida es habitualmente un metal.

Un sistema de batería muy estudiado es la batería de aluminio-aire. En ella la oxidación tiene lugar en un ánodo de aluminio y la reducción en cátodo carbono-aire. El electrolito que circula a través de la batería es NaOH(aq). Como está en presencia de una alta concentración de OH^-, el Al^{3+} producido en el ánodo forma el ion complejo $[Al(OH)_4]^-$. La forma de operar de esta batería se indica en la Figura 21.18. Las semirreacciones y reacción neta son

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 3\,\{O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)\} \\ \textit{Oxidación:} & 4\,\{Al(s) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(aq) + 3\,e^-\} \\ \hline \textit{Global:} & 4\,Al(s) + 3\,O_2(g) + 6\,H_2O(l) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow 4\,[Al(OH)_4]^-(aq) \end{array} \qquad (21.28)$$

La batería se mantiene cargada alimentándola con trozos de Al y agua. Una batería típica puede hacer que un automóvil circule varios cientos de kilómetros sin necesidad de repostar combustible. El electrolito circula alrededor de la batería, donde precipita $Al(OH)_3(s)$ a partir de $[Al(OH)_4]^-(aq)$. El $Al(OH)_3(s)$ se recoge y puede convertirse de nuevo en aluminio metálico en una planta de procesado de aluminio.



▲ **FIGURA 21.18 Representación simplificada de una batería aluminio-aire**

21.6 Corrosión: células voltaicas no deseadas

Las reacciones que tienen lugar en las células voltaicas (baterías) son fuentes importantes de electricidad. Reacciones similares son responsables de los procesos de corrosión, en este caso reacciones no deseadas. Primero examinaremos los principios electroquímicos de la corrosión y después veremos cómo pueden aplicarse los principios electroquímicos para controlar la corrosión.

La Figura 21.19a muestra los procesos básicos de corrosión de un clavo de hierro. El clavo está rodeado de un gel de agar-agar en agua. En el gel está incorporado el indicador ácido-base fenolftaleína y la sustancia $K_3[Fe(CN)_6]$ (ferricianuro de potasio). A las pocas horas de iniciarse el experimento se ve lo siguiente: se forma un precipitado azul oscuro en la cabeza y en la punta del clavo. El gel de agar-agar situado a lo largo del clavo se vuelve rosa. El precipitado azul, denominado azul de Turnbull, indica la presencia de hierro(II). El color rosa es el de la fenolftaleína en medio básico. A partir de estas observaciones podemos escribir dos semiecuaciones sencillas.

$$\textit{Reducción:}\quad O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$$
$$\textit{Oxidación:}\quad 2\,Fe(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 4\,e^-$$

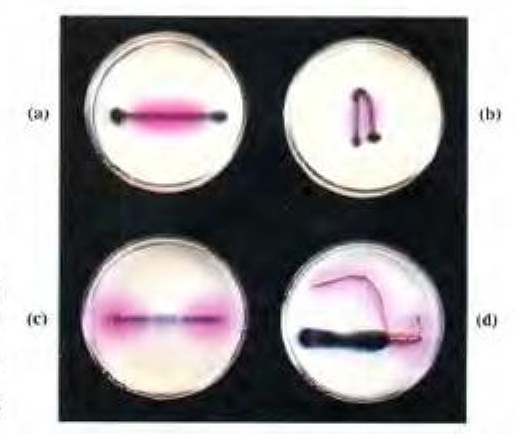
La diferencia de potencial de estas dos semirreacciones es

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{O_2/OH^-} - E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = 0{,}401\ V - (-0{,}440\ V) = 0{,}841\ V$$

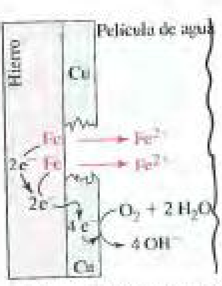
Este valor indica que el proceso de corrosión sería espontáneo si los reactivos y productos estuviesen en sus estados estándar. El medio de corrosión suele tener $[OH^-] \ll 1$ M, la semirreacción de reducción es incluso más favorable y E_{cel} supera a 0,841 V. La corrosión es especialmente importante en disoluciones ácidas, para las que la semirreacción de reducción es

$$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{O_2/H_2O} = 1{,}229\ V$$

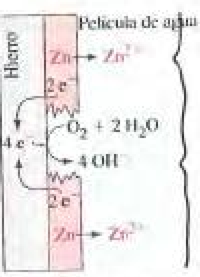
En el clavo corroído de la Figura 21.19a la oxidación tiene lugar en la cabeza y en la punta del clavo. Los electrones cedidos en la oxidación pasan a lo largo del clavo y se utilizan para reducir el O_2 disuelto. El producto de la reducción, OH^-, se detecta mediante la fenolftaleína. En el clavo doblado de la Figura 21.19b, la oxidación ocurre en *tres* puntos: la cabeza, la punta y la zona doblada. El clavo se oxida preferentemente en estos tres puntos porque el metal sometido a tensión es mas activo (más anódico) que el resto. Este proceso es similar a la oxidación preferente (picado) que se observa en un parachoques de automóvil dañado.



▶ FIGURA 21.19
Demostración de la corrosión y los métodos para evitarla
El color rosa se debe al indicador fenolftaleína en presencia de una base; el color azul oscuro es consecuencia de la formación del azul de Turnbull, $KFe[Fe(CN)_6]$. La corrosión (oxidación) del clavo ocurre en las zonas con tensiones: **(a)** la cabeza y la punta del clavo y **(b)** la zona doblada del clavo. **(c)** El contacto con el zinc protege al clavo de la corrosión. El zinc se oxida en lugar del hierro (formación de un difuso precipitado blanco de ferricianuro de potasio). **(d)**. El cobre no protege al clavo de la corrosión. Los electrones perdidos en la semirreacción de oxidación se distribuyen a lo largo del cable de cobre, como indica el color rosa, que se extiende en toda su longitud.




(a) Hierro recubierto de cobre



(b) Hierro galvanizado

▲ **FIGURA 21.20 Protección del hierro frente a la corrosión electrolítica**
En la reacción *anódica*, el metal que se oxida más fácilmente pierde electrones produciéndose iones metálicos. En el caso (a) este metal es el hierro; en el caso (b) es el zinc. En la reacción *catódica* el gas oxígeno disuelto en una película fina de agua situada sobre el metal se reduce a OH^-. El hierro se oxida en (a), pero no lo hace en (b). Cuando el hierro se corroe, los iones Fe^{2+} y OH^- de las semirreacciones inician las siguientes reacciones posteriores.

$$Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2(s)$$
$$4\,Fe(OH)_2(s) + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3(s)$$
$$2\,Fe(OH)_3(s) \longrightarrow \underbrace{Fe_2O_3\cdot H_2O(s)}_{\text{herrumbre}} + 2\,H_2O(l)$$

Algunos metales, como el aluminio, forman productos de corrosión que se adhieren fuertemente al metal e impiden que continúe la corrosión. Por otra parte, el óxido de hierro (herrumbre) se resquebraja escamándose y quedando continuamente expuesta la superficie limpia. Esta diferencia en el comportamiento de la corrosión explica por qué los botes hechos de hierro se deterioran rápidamente en el medio ambiente, mientras que los de aluminio tienen una vida casi ilimitada. El método más sencillo de proteger a un metal de la corrosión consiste en recubrirlo con pintura u otro revestimiento protector resistente al agua, que es un reactivo y disolvente importante en los procesos de corrosión.

Otro método para proteger una superficie de hierro consiste en recubrirla con una capa fina de otro metal. El hierro puede recubrirse con cobre por electrólisis o con estaño sumergiendo el hierro en el estaño fundido. En ambos casos el metal subyacente queda protegido sólo mientras el recubrimiento permanezca intacto. Si éste se agrieta, como cuando aparecen grietas en un bote "estañado", el hierro queda expuesto y se corroe. El hierro, al ser más activo que el cobre y el estaño, se oxida; la semirreacción de reducción tiene lugar en el recubrimiento (*véanse* las Figura 21.19d y 21.20a).

La situación es distinta cuando el hierro se recubre con zinc (hierro galvanizado). El zinc es más activo que el hierro. Si el recubrimiento de zinc se agrieta, el hierro queda todavía protegido. El zinc se oxida en vez del hierro y los productos de la corrosión protegen al zinc evitando que ésta continúe (*véase* la Figura 21.19c y 21.20b).

Hay otro procedimiento utilizado para proteger objetos grandes de hierro y acero en contacto con agua o tierra húmeda como los barcos, tanques de almacenamiento, tuberías y oleoductos, que implica la conexión de un trozo de magnesio, aluminio, zinc u otro metal activo al objeto, ya sea directamente, o por medio de un cable. El metal activo se oxida, disolviéndose lentamente. La superficie de hierro adquiere electrones procedentes de la oxidación del metal activo; el hierro actúa como cátodo y en él se produce una semirreacción de *reducción*. El hierro estará protegido mientras que quede metal activo. Este tipo de protección se llama **protección catódica** y al metal activo se le da el apropiado nombre de *ánodo de sacrificio*. Cada año se utilizan en los Estados Unidos miles de toneladas de magnesio como ánodos de sacrificio.



▲ **Ánodos de sacrificio de magnesio**
Las pequeñas barras cilíndricas adosadas a la quilla del barco proporcionan protección catódica contra la corrosión.

21.7 Electrólisis: producción de reacciones no espontáneas

RECUERDE ▶ que las células voltaicas o galvánicas y las cubas electrolíticas son dos tipos de células encuadradas en la denominación general de células electroquímicas.

Hasta ahora nos hemos ocupado preferentemente del tipo de célula electroquímica, la célula voltaica o galvánica, en la que una transformación química se utiliza para producir electricidad. Hay otro tipo de célula electroquímica, la **célula o cuba electrolítica**, en la que se utiliza electricidad para que tenga lugar una reacción *no espontánea*. Se denomina **electrólisis** al proceso consistente en aplicar una energía eléctrica para producir una reacción no espontánea.

Examinemos ahora la relación entre las células voltaicas y las electrolíticas, volviendo nuestra atención por unos momentos a la célula mostrada en la Figura 21.4. Cuando la célula funciona espontáneamente, los electrones fluyen del zinc al cobre y la transformación química neta en la célula voltaica es

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad E^{\circ}_{cel} = 1{,}103\ V$$

Ahora suponga que conectamos la misma célula a una fuente de electricidad externa de voltaje superior a 1,103 V, como se muestra en la Figura 21.21; es decir, se hace la conexión de manera que se fuerza a los electrones a entrar en el electrodo de zinc (el cátodo) y salir del electrodo de cobre (el ánodo). La reacción neta en este caso es la *inversa* de la reacción de la célula voltaica y E°_{cel} es *negativo*.

$$\textit{Reducción:} \quad Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$$

$$\textit{Oxidación:} \quad Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

$$\textit{Global:} \quad Cu(s) + Zn^{2+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$$

$$E^{\circ}_{cel} = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} - E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = -0{,}763\ V - 0{,}340\ V = -1{,}103\ V$$

Se concluye que invirtiendo el sentido del flujo de electrones, la célula voltaica se transforma en una célula electrolítica.

Predicción de las reacciones de electrólisis

Para que la célula de la Figura 21.21 funcione como célula electrolítica con reactivos y productos en sus estados estándar, se predijo que el voltaje externo tenía que ser superior a 1,103 V. Podemos hacer cálculos similares para otros procesos de electrólisis. Sin em-



▶ **FIGURA 21.21**
Célula o cuba electrolítica
El sentido del flujo de electrones es inverso al de la célula voltaica de la Figura 21.4 y lo mismo sucede con la reacción de la célula. El electrodo de zinc es el *cátodo* y el electrodo de cobre el *ánodo*. La batería debe tener un voltaje superior a 1,103 V para forzar a los electrones a fluir en el sentido inverso (no espontáneo).



¿Está preguntándose...?

¿Por qué el ánodo en una célula electroquímica es (+) mientras que es (–) en una célula voltaica?

Los términos *ánodo* y *cátodo* no se asignan basándose en las cargas de los electrodos sino en las semirreacciones que tienen lugar en su superficie. Concretamente:

- La *oxidación* siempre tiene lugar en el *ánodo* de una célula electroquímica. Debido a la acumulación de electrones liberados en la semirreacción de oxidación, el ánodo de una célula *voltaica* es (−). El ánodo de una célula o cuba *electrolítica* es (+), puesto que de él se extraen electrones. En ambos tipos de células, el ánodo es el electrodo por el que los electrones *abandonan* la célula.
- La *reducción* siempre tiene lugar en el cátodo de una célula electroquímica. Debido a que se *extraen* electrones en la semirreacción de reducción, el cátodo de una célula *voltaica* es (+). El cátodo de una célula *electrolítica* es (−), puesto que se fuerza a los electrones a dirigirse hacia él. En ambos tipos de célula, el cátodo es el electrodo por el que los electrones *entran* en la célula.

La siguiente tabla resume las relaciones entre una célula voltaica y una célula electrolítica.

	Célula voltaica			**Célula electrolítica**	
Oxidación	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	Ánodo (negativo)	Oxidación	$B \longrightarrow B^+ + e^-$	Ánodo (positivo)
Reducción	$B^+ + e^- \longrightarrow B$	Cátodo (positivo)	Reducción	$A^+ + e^- \longrightarrow A$	Cátodo (negativo)
Global	$A + B^+ \longrightarrow A^+ + B$ $\Delta G < 0$		Global	$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$ $\Delta G > 0$	
	La reacción redox espontánea libera energía			La reacción redox no espontánea absorbe energía para llevarse a cabo	
	El sistema (célula) realiza trabajo sobre los alrededores			Los alrededores (fuente de energía) realizan trabajo sobre el sistema	

Observe que el signo de un electrodo en una célula electrolítica es el mismo del electrodo de la batería al que está conectado.

bargo, lo que realmente sucede no siempre se corresponde con estos cálculos. Hace falta tener en cuenta cuatro factores que complican la predicción.

1. El primero es que puede ser necesario un voltaje adicional con respecto al valor calculado, una **sobretensión** o **sobrepotencial**, para conseguir que ocurra una determinada reacción en un electrodo. Las sobretensiones son necesarias para superar interacciones en la superficie del electrodo y son especialmente frecuentes cuando hay gases implicados. Por ejemplo, la sobretensión para la descarga de $H_2(g)$ en un cátodo de mercurio es aproximadamente 1,5 V. Por otra parte, la sobretensión sobre un cátodo de platino es prácticamente cero.
2. Pueden tener lugar reacciones de electrodo competitivas. En la electrólisis del cloruro de sodio *fundido* utilizando electrodos inertes, sólo son posibles una oxidación y una reducción.

$$\textit{Reducción:} \quad 2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$$

$$\textit{Oxidación:} \quad 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

En la electrólisis del cloruro de sodio *en disolución acuosa* utilizando electrodos inertes, debemos considerar *dos* semirreacciones de oxidación y otras *dos* de reducción.

Reducción: $2\,Na^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Na(s)$ $\quad E^\circ_{Na^+/Na} = -2{,}71\ V$ (21.29)

$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$ $\quad E^\circ_{H_2O/H_2} = (-0{,}83\ V)$ (21.30)

Oxidación: $2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$ $\quad -E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = -(1{,}36\ V)$ (21.31)

$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$ $\quad -E^\circ_{O_2/H_2O} = -(1{,}23\ V)$ (21.32)

► Se ha escrito un signo *menos* delante del potencial de electrodo en (21.31) y (21.32) para resaltar la tendencia a la *oxidación* en vez de a la reducción.

Animación sobre la electrólisis del agua

Se puede eliminar la reacción (21.29) como posible semirreacción de reducción porque a no ser que la sobretensión del $H_2(g)$ sea anormalmente alta, es más fácil reducir el H_2O que el Na^+. Quedan por tanto dos posibilidades para la reacción de la célula.

(21.30) + (21.31):

Reducción: $2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$

Oxidación: $2\,Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

Global: $2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$ (21.33)

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = -0{,}83\ V - (1{,}36\ V) = -2{,}19\ V$$

(21.30) + (21.32):

Reducción: $2\,\{2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)\}$

Oxidación: $2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$

Global: $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ (21.34)

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{H_2O/H_2} - E^\circ_{O_2/H_2O} = -0{,}83\ V - (1{,}23\ V) = -2{,}06\ V$$

Se puede esperar que el producto en el *cátodo* en la electrólisis industrial del NaCl(aq) sea $H_2(g)$. Como las reacciones (21.33) y (21.34) tienen valores similares de E°_{cel}, en el *ánodo* se puede esperar una mezcla de $Cl_2(g)$ y $O_2(g)$. Realmente el producto predominante es el $Cl_2(g)$ debido a que el $O_2(g)$ tiene una sobretensión alta comparada con la del $Cl_2(g)$.

3. Frecuentemente los reactivos *no* están en sus estados *estándar*. En la electrólisis industrial de NaCl(aq), $[Cl^-] \approx 5{,}5$ M que difiere de la actividad unidad ($[Cl^-] \approx 1$ M) supuesta en la semirreacción (21.31). Por consiguiente, $E_{Cl_2/Cl^-} = 1{,}31$ V (*en vez* de 1,36 V). Además el pH de la semicélula anódica se ajusta a 4 en vez de a la actividad unidad ($[H_3O^+] \approx 1$ M) supuesta en la semirreacción (21.32). Por consiguiente, $E_{O_2/H_2O} = 0{,}99$ V (*en vez* de 1,23 V). El efecto neto de



▲ La electrólisis del agua en $H_2(g)$ y $O_2(g)$ se pone de manifiesto por las burbujas en los electrodos.

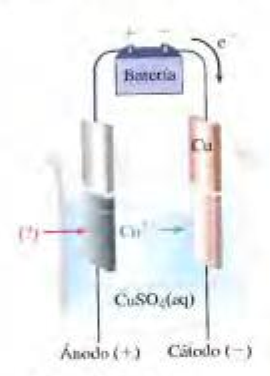
¿Está preguntándose...?

¿Qué sucede cuando ninguna reacción electródica en disolución acuosa parece factible?

La electrólisis requiere que haya un electrolito presente para que transporte la corriente en disolución acuosa. Si los iones del electrolito se oxidan y reducen con menos facilidad que el agua, en los electrodos reaccionará $H_2O(l)$. En la electrólisis del agua se combinan las reacciones (21.30) y (21.32): $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$.

estas condiciones no estándar es favorecer la producción de $O_2(g)$ en el ánodo. Sin embargo, en la práctica el $Cl_2(g)$ formado contiene menos del 1 por ciento de $O_2(g)$. Esto indica el efecto dominante de la gran sobretensión del $O_2(g)$. No es sorprendente que la proporción de $O_2(g)$ aumente considerablemente en la electrólisis del NaCl(aq) muy diluido.

4. La naturaleza de los electrodos es muy importante. Un electrodo *inerte*, como el platino, proporciona una superficie sobre la que tiene lugar la semirreacción de electrólisis, pero los reactivos deben proceder de la disolución de electrolitos. Un electrodo *activo* participa él mismo en la semirreacción de oxidación o reducción. La distinción entre electrodos activos e inertes se examina en la Figura 21.22 y en el Ejemplo 21.11.



▲ **FIGURA 21.22**
Predicción de las reacciones de electrodo en una electrólisis. Ilustración del Ejemplo 21.11
La fuente de electricidad externa (batería) fuerza a los electrones hacia el cátodo de cobre. Los iones Cu^{2+} son atraídos hacia el cátodo, donde se reducen a Cu(s). La semirreacción de oxidación depende del metal utilizado como ánodo.

EJEMPLO 21.11

Predicción de las semirreacciones de electrodo y de la reacción neta de una electrólisis. Véase la Figura 21.22. Prediga las reacciones de electrodo y de la reacción neta cuando el ánodo está hecho de **(a)** cobre y **(b)** platino.

Solución

En ambos casos el único proceso de reducción probable es la reducción del $Cu^{2+}(aq)$.

$$\textit{Reducción:}\quad Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\text{ V}$$

(a) En el ánodo el Cu(s) puede oxidarse a $Cu^{2+}(aq)$, como se representa a continuación

$$\textit{Oxidación:}\quad Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Si sumamos las semiecuaciones de oxidación y reducción vemos que $Cu^{2+}(aq)$ se cancela. La reacción neta de electrólisis es simplemente

$$Cu(s)[\text{ánodo}] \longrightarrow Cu(s)[\text{cátodo}] \qquad (21.35)$$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\text{ V} - 0{,}340\text{ V} = 0$$

Un pequeño voltaje es suficiente para vencer la resistencia eléctrica del circuito eléctrico en esta electrólisis. Por cada átomo de Cu que se incorpora a la disolución en el ánodo, un electrodo *activo*, se deposita un ion Cu^{2+} como átomo de Cu en el cátodo. El cobre se transfiere del ánodo al cátodo a través de la disolución en forma de Cu^{2+} y la concentración de $CuSO_4(aq)$ permanece *invariable*.

(b) Un electrodo de platino es un electrodo *inerte*. No se oxida fácilmente. La oxidación de SO_4^{2-} a $S_2O_8^{2-}$ tampoco es factible ($-E^\circ_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = -2{,}01$ V). La oxidación que tiene lugar con más facilidad es la del H_2O, mostrada en la reacción (21.32).

$$\textit{Oxidación:}\quad 2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^-$$
$$-E^\circ_{O_2/H_2O} = -1{,}23\text{ V}$$

La reacción neta de electrólisis y su E°_{cel} son

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Cu(s) + 4\,H^+(aq) + O_2(g) \qquad (21.36)$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{semicélula de reducción}) - E^\circ(\text{semicélula de oxidación}) \\ &= E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{O_2/H_2O} \\ &= 0{,}340\text{ V} - 1{,}23\text{ V} = -0{,}89\text{ V} \end{aligned}$$

Ejemplo práctico A: Utilice datos de la Tabla 21.1 para predecir los productos probables de la electrólisis del KI(aq) utilizando electrodos de Pt.

Ejemplo práctico B: ¿Qué productos son de esperar en la electrólisis de $AgNO_3(aq)$ si el ánodo es plata metálica y el cátodo platino?

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Hemos visto cómo calcular el voltaje teórico necesario para producir una electrólisis. Igualmente importantes son los cálculos de las cantidades de reactivos consumidos y productos formados en una electrólisis. Para estos cálculos continuaremos utilizando factores estequiométricos procedentes de la ecuación química, pero hay otro factor que interviene también, la cantidad de carga eléctrica asociada con un mol de electrones. Este factor lo proporciona la constante de Faraday, que puede escribirse como

$$1 \text{ mol } e^- = 96\,485 \text{ C}$$

Generalmente no se puede medir directamente la carga eléctrica, lo que se mide es la intensidad de la corriente. Un *amperio* (A) es la intensidad de corriente eléctrica correspondiente al paso de 1 culombio de carga por segundo (C/s). El producto de intensidad y tiempo proporciona la cantidad total de carga transferida.

$$\text{carga (C)} = \text{intensidad (C/s)} \times \text{tiempo (s)}$$

Para determinar el número de moles de electrones implicados en la reacción de electrólisis se puede escribir

$$\text{número de moles } e^- = \text{intensidad} \left(\frac{\text{C}}{\text{s}}\right) \times \text{tiempo (s)} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,485 \text{ C}}$$

Como se ilustra en el Ejemplo 21.12, para determinar la masa de un producto en una reacción de electrólisis, se puede seguir la siguiente secuencia de conversión.

$$\text{C/s} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{mol } e^- \longrightarrow \text{mol producto} \longrightarrow \text{g producto}$$

EJEMPLO 21.12

Cálculo de las magnitudes que intervienen en las reacciones de electrólisis. El depósito de cobre por electrólisis puede utilizarse para determinar la cantidad de cobre presente en una muestra. La muestra se disuelve para obtener $Cu^{2+}(aq)$, que se electroliza. La semirreacción de reducción en el cátodo es $Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$. ¿Cuál es la masa de cobre que se deposita en 1,00 hora con una corriente de 1,62 A?

Solución

Podemos pensar que este cálculo consta de dos etapas. Primero se puede determinar el número de moles de electrones implicados en la electrólisis de la manera ya indicada.

$$1{,}00 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{1{,}62 \text{ C}}{1 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,485 \text{ C}} = 0{,}0604 \text{ mol } e^-$$

Después se puede calcular la masa de Cu(s) producida en el cátodo por este número de moles de electrones. El factor clave está impreso en azul.

$$\text{masa de Cu} = 0{,}0604 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}} \times \frac{63{,}5 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 1{,}92 \text{ g Cu}$$

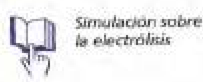
Ejemplo práctico A: Si después de 5,50 h se depositan en el cátodo de una célula electrolítica 12,3 g de Cu, ¿cuál es la intensidad de la corriente utilizada?

Ejemplo práctico B: ¿Durante cuánto tiempo tiene que llevarse a cabo la electrólisis del Ejemplo 21.12 utilizando electrodos de Pt y una corriente de 2,13 A para obtener en el ánodo 2,62 L de $O_2(g)$ medidos a 26,2 °C y 738 mmHg.

21.8 Procesos industriales de electrólisis

La industria moderna no podría funcionar como lo hace hoy en día sin las reacciones de electrólisis. Muchos elementos se producen casi exclusivamente por electrólisis, por ejemplo, el aluminio, el magnesio, el cloro y el flúor. Entre los compuestos químicos producidos por electrólisis están el NaOH, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Na_2S_2O_8$ y gran número de compuestos orgánicos.

Afino electrolítico



El *afino electrolítico* de metales implica el depósito de metal puro en un cátodo, a partir de una disolución conteniendo el ion metálico. El cobre que se obtiene por tostación de sus minerales tiene bastante pureza para algunas aplicaciones como tuberías, pero no la suficiente para aplicaciones que requieren una gran conductividad eléctrica. Para estas últimas hace falta cobre con una pureza superior al 99,5 por ciento. La reacción de electrólisis (21.35) del Ejemplo 21.11 se utiliza para obtener cobre de gran pureza.

Se toma como ánodo un trozo de cobre impuro y como cátodo una lámina delgada de cobre metálico puro. Durante la electrólisis, el Cu^{2+} producido en el ánodo se desplaza a través de una disolución acuosa de ácido sulfúrico y sulfato de cobre hasta el cátodo, donde se reduce a Cu(s). El cátodo de cobre puro aumenta su tamaño, mientras que el trozo de cobre impuro se consume. Como se indica en el Ejemplo 21.11a, la electrólisis se lleva a cabo a voltaje bajo, entre 0,15 y 0,30 V. En estas condiciones las impurezas de Ag, Au y Pt no se oxidan en el ánodo y se depositan en el fondo de la cuba electrolítica en forma de sedimento de barro, llamado *barro anódico*. El Sn, Bi y Sb se oxidan y precipitan como óxidos o hidróxidos; el Pb se oxida y precipita como $PbSO_4$(s). El As, Fe, Ni, Co y Zn se oxidan pero forman especies solubles en agua. La recuperación de Ag, Au y Pt del barro anódico compensa el coste de la electrólisis.



▶ Afino de cobre por electrólisis.

Depósito electrolítico

En el *depósito o baño electrolítico*, se deposita un baño de un metal sobre otro metal, que suele ser más barato que el primero, por electrólisis. Este procedimiento se lleva a cabo por motivos decorativos o para proteger de la corrosión al segundo metal. Los cubiertos con baño de plata, por ejemplo, consisten en una base de hierro con un recubrimiento fino de plata metálica. En un proceso de depósito electrolítico el objeto a bañar constituye el cátodo de la célula electroquímica. El electrolito contiene iones del metal que constituyen el baño. Estos iones son atraídos hacia el cátodo, donde se reducen a átomos metálicos.

El electrolito suele ser sulfato de cobre en el caso de un baño de cobre y $K[Ag(CN)_2](aq)$ en el caso de un baño de plata. La concentración de ion plata libre en una disolución del



▲ Después del depósito electrolítico, un conjunto de piezas metálicas son extraídas de una disolución de electrolito.

ion complejo $[Ag(CN)_2]^-$ (aq) es muy pequeña y el baño electrolítico en estas condiciones proporciona un depósito del metal microcristalino y muy adherente. El cromado o baño de cromo es útil por su resistencia a la corrosión, así como por su belleza con fines decorativos. El acero puede cromarse mediante una disolución acuosa de CrO_3 y H_2SO_4. Sin embargo, el baño obtenido es fino y poroso y tiende a resquebrajarse. En la práctica, primero se baña el acero con una capa fina de cobre o níquel y después se aplica el baño de cromo. Las piezas de máquinaria pueden hacerse resistentes al agua mediante un baño de cromo o cadmio. Algunos plásticos también pueden bañarse. Primero debe hacerse conductor al plástico, por ejemplo recubriéndolo con polvo de grafito. El proceso de depósito electrolítico de cobre sobre plásticos ha sido importante para mejorar la calidad de algunos circuitos microelectrónicos. Los baños electrolíticos se utilizan, en el sentido literal del término, para hacer dinero. La moneda americana de un centavo actual no es completamente de cobre, sino que se hace bañando con cobre un núcleo central de zinc y a continuación se graba esta pieza con baño de cobre, creándose un centavo.

Electrosíntesis

La *electrosíntesis* es un procedimiento para producir sustancias por medio de reacciones de electrólisis. Resulta útil para algunas síntesis que requieren un control cuidadoso de las condiciones de reacción. El dióxido de manganeso se presenta en la naturaleza en forma de *pirolusita*, pero el pequeño tamaño de los cristales y las imperfecciones de la red hacen que este material no sea adecuado para algunas aplicaciones modernas, como las baterías alcalinas. La electrosíntesis del MnO_2 se lleva a cabo en una disolución de $MnSO_4$ en H_2SO_4(aq). El MnO_2(s) puro se forma por oxidación del Mn^{2+} sobre un electrodo inerte (como el grafito).

$$\textit{Oxidación:}\quad Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^-$$

La reacción catódica es la reducción de H^+ a H_2(g), y la reacción global de la electrólisis es

$$Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H^+(aq) + H_2(g)$$

La reducción del acrilonitrilo, $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$, a adiponitrilo, $N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N$, sobre un cátodo de plomo es un ejemplo de electrosíntesis en química orgánica. Se elige el plomo como cátodo porque el H_2 tiene un gran sobrepotencial sobre el mismo. En el ánodo se libera oxígeno.

$$\textit{Reducción:}\quad 2\,CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N + 2\,OH^-$$

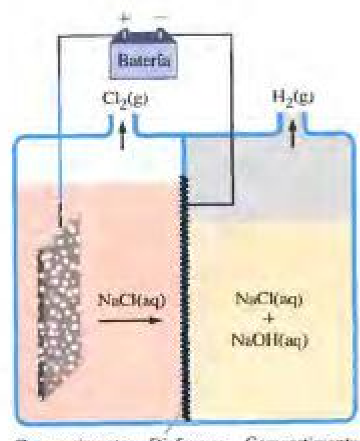
La importancia comercial de esta electrólisis radica en que el adiponitrilo puede convertirse fácilmente en otros dos compuestos: la hexametilendiamina, $H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$, y el ácido adípico, $HOOCCH_2(CH_2)_2CH_2COOH$. Estos dos compuestos son los monómeros utilizados para fabricar el polímero *nylon 66* (*véase* la Sección 27.13).

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio: proceso cloro-sosa

En el apartado de predicción de reacciones de electrólisis de la Sección 21.7 se describió la electrólisis del NaCl(aq) mediante la semirreacción de reducción (21.30) y la semirreacción de oxidación (21.31).

$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad E^\circ_{cel} = -2{,}19\,V$$

Cuando esta electrólisis se lleva a cabo a escala industrial se la denomina *proceso cloro-sosa* atendiendo a los nombres de los productos principales: *cloro* y la *sosa* NaOH(aq). El proceso cloro-sosa es uno de los procesos electrolíticos más importantes.



▶ **FIGURA 21.23**
Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio: célula cloro-sosa con diafragma
El ánodo puede ser de grafito o, en la tecnología más moderna, de metal titanio especialmente tratado. El diafragma y el cátodo se fabrican generalmente como una unidad compuesta, formada por asbesto o una mezcla de polímero y asbesto depositada sobre una red de alambre de acero.

En la *célula con diafragma* de la Figura 21.23, el Cl_2(g) se produce en el compartimento anódico y el H_2(g) y el NaOH(aq) en el compartimento catódico. Si el Cl_2(g) entra en contacto con el NaOH(aq), el Cl_2 se transforma por reacción de desproporción en ClO^- (aq), ClO_3^- (aq) y Cl^- (aq). La misión del diafragma es evitar este contacto. El NaCl(aq) del compartimento anódico se mantiene a un nivel ligeramente superior al del compartimento catódico. Esto origina un flujo gradual del NaCl(aq) entre ambos compartimentos y reduce el flujo de NaOH(aq) hacia el compartimento anódico. La disolución del compartimento catódico, conteniendo aproximadamente 10-12 por ciento de NaOH(aq) y 14-16 por ciento de NaCl(aq), se concentra y se purifica por evaporación de agua y cristalización del NaCl(s). El producto final tiene 50 por ciento de NaOH(aq) y hasta 1 por ciento de NaCl(aq).

El voltaje teórico necesario para la electrólisis es 2,19 V. En realidad, se utiliza un voltaje de aproximadamente 3,5 V debido a la resistencia interna de la célula y las sobretensiones en los electrodos. La intensidad de la corriente se mantiene alta, habitualmente es del orden de 1×10^5 A.

El NaOH(aq) producido en la célula con diafragma no es suficientemente puro para algunas aplicaciones, como la producción de rayón. Se alcanza mayor pureza si la electrólisis se lleva a cabo en una célula de mercurio, como la que se muestra en la Figura 21.24. Esta célula se aprovecha de la gran sobretensión para la reducción del H_2O(l) a H_2(g) y OH^- (aq) en un cátodo de mercurio. La reducción que ocurre en su lugar es la del Na^+ (aq) a Na, que se disuelve en el Hg(l) formándose una amalgama (aleación Na-Hg) con aproximadamente 0,5 por ciento de Na en masa.

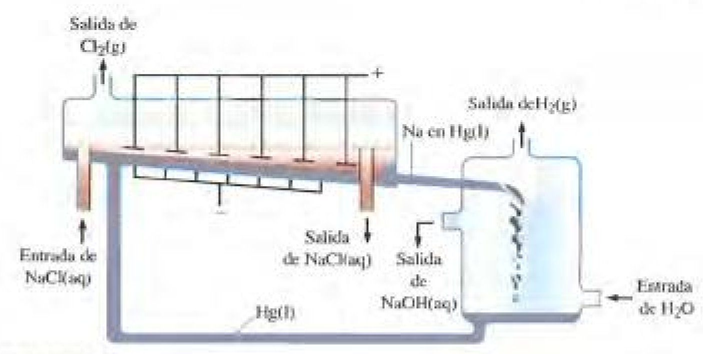
$$2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow 2\,Na(en\ Hg) + Cl_2(g) \qquad E^\circ_{cel} = -3{,}20\ V$$

El NaOH(aq) se forma cuando se extrae de la célula la amalgama de Na y se trata con agua

$$2\,Na(en\ Hg) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Hg(l)$$

El mercurio líquido se recicla introduciéndolo de nuevo en la célula electrolítica.

Aunque la célula de mercurio tiene la ventaja de que se produce NaOH(aq) concentrado de gran pureza, tiene algunos inconvenientes. La célula de mercurio requiere un voltaje más alto que la célula con diafragma (aproximadamente 4,5 V en vez de 3,5 V) y consume más energía eléctrica, aproximadamente 3400 kWh/ton Cl_2 la célula de mercurio, com-



▶ **FIGURA 21.24**
La célula de mercurio en el proceso cloro-sosa
El cátodo es una capa de Hg(l) que fluye sobre la base del recipiente. Los ánodos, en los que se forma $Cl_2(g)$, están sumergidos en el NaCl(aq) justo por encima del Hg(l). El sodio formado en el cátodo se disuelve en el Hg(l). Esta amalgama de sodio se descompone con agua para producir NaOH(aq) y $H_2(g)$. El Hg(l) regenerado se recicla.

parado con 2500 para la célula con diafragma. Otro grave inconveniente es la necesidad de controlar los escapes de mercurio. Las pérdidas de mercurio, que llegaron en alguna época a alcanzar 200 g Hg por tonelada de Cl_2, han sido reducidas hasta aproximadamente 0,25 g Hg por tonelada de Cl_2 en las plantas ya existentes y hasta la mitad de esta cantidad en las plantas de nueva construcción.

El proceso cloro-sosa ideal debería tener un bajo consumo de energía y evitar utilizar mercurio. Un tipo de célula que cumple estos requisitos es la *célula de membrana*. En ella se sustituye el diafragma poroso de la Figura 21.23 por una membrana intercambiadora de cationes, generalmente hecha con un polímero fluorocarbonado. La membrana permite el paso entre los compartimentos anódico y catódico de los cationes hidratados (Na^+ y H_3O^+), pero restringe en gran medida el flujo de los iones Cl^- y OH^-.
Se conectan como sigue dos células electroquímicas:

Resumen

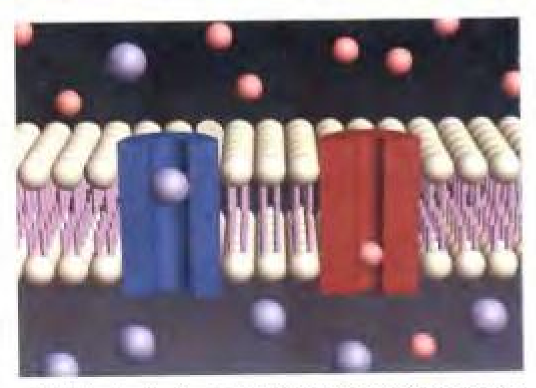
Una célula electroquímica está formada por dos semicélulas cuyos electrodos se unen mediante un cable y cuyas disoluciones están en contacto, como, por ejemplo, a través de un puente salino. La reacción de la célula implica oxidación en un electrodo (ánodo) y reducción en el otro (cátodo). Una célula o pila voltaica produce electricidad a partir de una reacción de oxidación-reducción espontánea. La diferencia entre los potenciales eléctricos de los dos electrodos es el voltaje de la célula.

A la reducción que tiene lugar en un electrodo estándar de hidrógeno (EEH), $2\,H^+(1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\,atm)$, se le asigna arbitrariamente un potencial nulo. Una reacción de semicélula con un potencial de reducción *positivo* ($E°$) ocurre con más facilidad que la reducción de los iones H^+ en el EEH. Un potencial de reducción estándar *negativo* indica una menor tendencia a experimentar la reducción. El voltaje de una célula voltaica es la diferencia entre $E°$ del cátodo y $E°$ del ánodo, es decir, $E°_{cel} = E°(\text{cátodo}) - E°(\text{ánodo})$. Si $E_{cel} > 0$, la reacción de la célula es espontánea en sentido directo para las condiciones indicadas; si $E_{cel} < 0$, la reacción es *no espontánea*.

Los voltajes de las células calculados a partir de los potenciales estándar de electrodo son los valores de $E°_{cel}$. Entre $E°_{cel}$ y $\Delta G°$, y entre $E°_{cel}$ y K_{eq} existen relaciones importantes. La ecuación de Nernst relaciona E_{cel} en condiciones *no estándar* con $E°_{cel}$ y con el cociente de la reacción, Q. Entre las aplicaciones importantes de las células voltaicas están varios sistemas de baterías y el estudio del fenómeno de la corrosión y su control.

En una célula o cuba electrolítica hay una fuente externa de electricidad que hace fluir los electrones en sentido opuesto al de su flujo espontáneo. Debido a ello, la electrólisis hace que tengan lugar reacciones que normalmente son no espontáneas. Los valores de $E°$ se utilizan para establecer el voltaje teórico necesario y la constante de Faraday se utiliza para calcular las cantidades de reactivos y productos implicadas en una electrólisis. La electrólisis tiene muchas aplicaciones industriales como el depósito electrolítico de metales y la producción de muchas sustancias. Varias de estas aplicaciones se describen en el capítulo.

Atención a... Potenciales de membrana



▲ Modelo de parte de una membrana celular generado por ordenador. Los iones Na^+ y K^+ atraviesan la membrana a través de canales. El canal del K^+ es azul y el del Na^+ es rojo.

Las células electroquímicas ordinarias están formadas por conductores metálicos inmersos en disoluciones de electrolitos. En los seres vivos no hay conductores metálicos. ¿Cuál es entonces el origen de las corrientes eléctricas biológicas como las generadas al contraerse los músculos o en la actividad de las neuronas? La repuesta es los potenciales de membrana.

Cuando se separan por medio de una membrana dos disoluciones de electrolitos con distinta concentración, suele aparecer una diferencia de potencial a través de la membrana, aunque hay varias situaciones posibles. Puede que la membrana no sea permeable ni a los iones ni al disolvente. En este caso, si se inserta un electrodo a cada lado de la membrana y se unen las disoluciones por un puente salino se crea una simple célula de concentración. El potencial de célula vendrá dado por la ecuación de Nernst.

La Figura 21.25 muestra disoluciones de KCl separadas por una membrana. Si la membrana es permeable a los iones K^+ y Cl^-, con el tiempo se igualan las concentraciones y desaparece la diferencia de potencial (Figura 21.25a). Sin embargo, si la membrana no es permeable al disolvente* y sólo es permeable a los iones potasio, hay un flujo neto de iones K^+ que cruzan la membrana desde el lado más concentrado (lado izquierdo de la membrana en la Figura 21.25b) al más diluido. Como resultado, el lado izquierdo tiene un potencial negativo (exceso de aniones) con respecto al lado derecho. Esta diferencia de potencial hace que no puedan cruzar la membrana más iones K^+. El equilibrio se alcanza cuando se compensan exactamente la diferencia de potencial eléctrico y la ten-

* Se incluye esta condición para evitar complicaciones debidas a la presión osmótica.

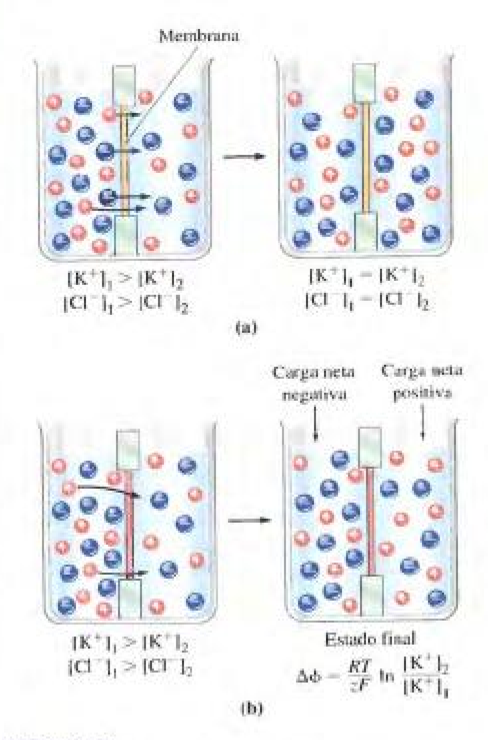


FIGURA 21.25
Generación del potencial de membrana
(a) Disoluciones de KCl separadas por una membrana permeable a K^+ y Cl^-. **(b)** Disoluciones de KCl separadas por una membrana permeable sólo a K^+. El cambio de $[K^+]$ en el estado final se ha exagerado mucho. En realidad, $[K^+]_2$ sólo es un poco mayor que $[K^+]_1$.

dencia de las concentraciones a igualarse. Esta diferencia de potencial se denomina *potencial de Nernst*, $\Delta\Phi$.

La diferencia de energía Gibbs, ΔG_e, debida a la diferencia de potencial $\Delta\Phi$ viene dada por

$$\Delta G_e = zF\Delta\Phi$$

donde z es la carga de los iones permeables ($z = 1$ para el K^+) y F es la constante de Faraday. En la Figura 21.25b, el potencial es más alto en el lado derecho porque en ese lado hay más iones K^+ que en el izquierdo. Por lo que respecta a los iones K^+ del lado derecho, $\Delta G_e > 0$. Además, hay una diferencia de energía Gibbs adicional debida a la diferente concentración de los dos compartimentos.

$$\Delta G_c = RT \ln \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2}$$

En el equilibrio el valor de ΔG a través de la membran es nulo. Por tanto,

$$\Delta G = \Delta G_e + \Delta G_c = zF\Delta\Phi + RT \ln \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = 0$$

y el potencial de Nernst viene dado por

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[K^+]_2}{[K^+]_1}$$

Las células musculares de los mamíferos permean libremente los iones K^+ pero son mucho menos permeables a los iones Na^+ y Cl^-. Las concentraciones de los iones K^+ suelen ser $[K^+] = 155$ mM dentro de las células y 4,00 mM fuera de ellas. El potencial de Nernst a 310 K (37 °C) es

$$\Delta\Phi = \frac{8{,}3145 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 310 \text{ K}}{96\,500 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{4}{155}$$

$$= -0{,}0977 \text{ V} = -97{,}7 \text{ mV}$$

En los organismos multicelulares, los contenidos de una célula se separan de los de las demás por una membrana semipermeable. El potencial es negativo dentro de la célula y positivo fuera. Las medidas de estos potenciales dan valores próximos a -85 mV porque hay una cierta difusión de los iones Na^+ y Cl^- y además hay un mecanismo de bombeo biológico que no permite que la diferencia de potencial exceda mucho de un cierto valor. La diferencia de potencial que se mide es la existente entre el interior y el exterior de la célula y se denomina *potencial de membrana*.

Las medidas del potencial de membrana de varias células oscilan entre -30 y -100 mV, siendo más bajo el potencial en el interior que en el exterior. El valor de una célula nerviosa (calamar) inactiva (en reposo) es -70 mV. Las células nerviosas son permeables a los tres iones, K^+, Na^+ y Cl^-. En la Tabla 21.2 se dan las concentraciones observadas de estos iones, junto con los potenciales calculados utilizando la ecuación del potencial de Nernst y los cocientes entre los valores experimentales y los valores esperados para estas concentraciones.

Para el potencial de reposo de -70 mV, el ion Cl^- está casi en equilibrio, pero no lo están los iones K^+ y Na^+. A partir de los cocientes de la tabla se ve que los iones Na^+ fluyen espontáneamente hacia el interior de la célula y los iones K^+ fluyen espontáneamente hacia fuera. Las concentraciones del estado estacionario observadas para K^+ y Na^+ se mantienen por los activos procesos de transporte de la célula que utiliza parte de su energía metabólica para bombear continuamente el Na^+ hacia fuera de la célula y el K^+ hacia dentro. Las células mantienen al K^+ y Na^+ en un estado de no equilibrio. En el equilibrio no sucede nada: ¡en el equilibrio la célula está muerta!

Durante los impulsos nerviosos, la actividad proteínica en la membrana hace que el Na^+ entre en la célula y el K^+ la abandone, produciéndose un cambio del potencial de membrana hacia el valor $+60$ mV. Se dice que la célula se ha *despolarizado*. Después de alcanzar este máximo de 60 mV, la célula vuelve a su potencial de descanso bombeando los iones Na^+ hacia fuera y los iones K^+ hacia dentro. Los mecanismos por los que las células cambian la permeabilidad a los iones son un área actual de investigación.

TABLA 21.2 Concentraciones iónicas y potenciales de membrana de una célula nerviosa

Ion	Concentración externa (mM)	Concentración interna (mM)	Potencial de membrana estimado (mV)	Razón $[ion]_{ext}/[ion]_{int}$ observada	Razón $[ion]_{ext}/[ion]_{int}$ esperada para -70 mV
Na^+	460	49	+57	9:1	1:15
K^+	10	410	−95	1:41	1:15
Cl^-	540	40	−67	14:1	15:1

Ejemplo de recapitulación

1. ¿En qué sentido fluyen los electrones, según la flecha roja o la

Célula A
$Zn(s)|Zn^{2+}(0{,}85\ M)||Cu^{2+}(1{,}10\ M)|Cu(s)$
$Zn(s)|Zn^{2+}(1{,}05\ M)||Cu^{2+}(0{,}75\ M)|Cu(s)$
Célula B

azul?

2. ¿Cuál es el valor de las concentraciones iónicas en las semicélulas cuando cesa el paso de corriente?

Solución

1. Las dos células sólo difieren en las concentraciones iónicas y tienen por tanto el mismo valor de E°_{cel} y distintos valores de E_{cel}. Considere el funcionamiento como célula voltaica de cada una de las células por separado. El zinc es el ánodo, el cobre el cátodo y la reacción de la célula es

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Los valores de E_{cel} vienen dados por la ecuación de Nernst:

$$E_{cel} = E^\circ_{cel} - (0{,}0592/2)\log[Zn^{2+}]/[Cu^{2}] \qquad (21.37)$$

Observe que para la célula A, $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 0{,}85\ M/1{,}10\ M < 1$, $\log[Zn^{2+}][Cu^{2+}] < 0$, y $E_{cel} > E^\circ_{cel}$. Para la célula B, $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}] = 1{,}05\ M/0{,}75\ M > 1$, $\log[Zn^{2+}][Cu^{2+}] > 0$, y $E_{cel} < E^\circ_{cel}$. El voltaje de la célula A es superior al de la célula B.

Al conectar las células como se muestra en el diagrama, la célula A es la *célula voltaica* y la célula B es la *célula electrolítica*. Hay una fem de la célula B que contrarresta la de la célula A, pero el balance es un flujo de electrones en la dirección de las flechas rojas.

2. Al fluir los electrones entre las células, la reacción global de la célula A hace que $[Zn^{2+}]$ aumente y $[Cu^{2+}]$ y E_{cel} disminuyan. La reacción global de la célula B hace que $[Zn^{2+}]$ disminuya y $[Cu^{2+}]$ aumente y que aumente la fem que contrarresta a la A. El flujo de electrones cesa cuando esta fem de la célula B iguala a E_{cel} de la célula A. En este momento pueden escribirse las representaciones de las células A y B en función de x, *cambio* que debe haber en las concentraciones para alcanzar el equilibrio, como

Célula A: $Zn(s)|Zn^{2+}(0{,}85 + x)M||Cu^{2+}(1{,}10 - x)M|Cu(s)$

Célula B: $Zn(s)|Zn^{2+}(1{,}05 - x)M||Cu^{2+}(0{,}75 + x)M|Cu(s)$

Ahora se puede obtener E_{cel} de ambas células utilizando la Ecuación (21.37). Igualando entre sí ambas expresiones y simplificando términos como E°_{cel}, 0,0592/2 y la función logaritmo se obtiene

$$(0{,}85 + x)/(1{,}10 - x) = (1{,}05 - x)/(0{,}75 + x)$$

Al resolver esta ecuación se obtiene el valor $x = 0{,}14$. Al cesar el flujo de electrones las concentraciones iónicas son las siguientes: para la célula A, $[Zn^{2+}] = 0{,}99$ M; $[Cu^{2+}] = 0{,}96$ M para la célula B, $[Zn^{2+}] = 0{,}91$ M; $[Cu^{2+}] = 0{,}89$ M.

Términos clave

ánodo (21.5)
batería (21.5)
batería de flujo (21.5)
batería primaria o pila (21.5)
batería secundaria (21.5)
cátodo (21.1)
célula de combustible (21.5)
célula de concentración (21.4)
célula electroquímica (21.1)
célula o cuba electrolítica (21.7)
célula voltaica o galvánica (pila) (21.1)
constante de Faraday, F (21.3)
ecuación de Nernst (21.4)
electrodo (21.1)
electrodo estándar de hidrógeno (EEH) (21.2)
electrólisis (21.7)
esquema de una célula (21.1)
fuerza electromotriz (fem) (21.1)
potencial de célula (voltaje de célula), E_{cel} (21.1)
potencial estándar de electrodo, E° (21.2)
potencial estándar de una célula, E°_{cel} (21.2)
protección catódica (21.6)
puente salino (21.1)
semicélula (21.1)
sobretensión o sobrepotencial (21.7)
voltio (V) (21.1)

Cuestiones de repaso

1. Defina o explique los siguientes términos o símbolos utilizando sus propias palabras: **(a)** E°; **(b)** F; **(c)** ánodo; **(d)** cátodo.
2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o dispositivos: **(a)** puente salino; **(b)** electrodo estándar de hidrógeno (EEH); **(c)** protección catódica **(d)** célula de combustible.
3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** semirreacción y reacción neta; **(b)** célula voltaica y electrolítica; **(c)** batería primaria y secundaria; **(d)** E_{cel} y E°_{cel}.
4. De las siguientes proposiciones acerca de las pilas voltaicas sólo una es correcta. Indique cuál es y qué está equivocado en las restantes: **(a)** los electrones se mueven desde el cátodo al ánodo; **(b)** los electrones se mueven a través del puente salino; **(c)** los electrones salen de la célula por el cátodo o por el ánodo, dependiendo de qué electrodos se utilicen; **(d)** la reducción tiene lugar en el cátodo.
5. Escriba ecuaciones para las semirreacciones de oxidación y reducción y para la ecuación redox neta describiendo
   (a) el desplazamiento del $Cu^{2+}(aq)$ por el $Fe(s)$;
   (b) la oxidación del Br^- a $Br_2(aq)$ por el $Cl_2(aq)$;
   (c) la reducción del $Fe^{3+}(aq)$ a $Fe^{2+}(aq)$ por el $Al(s)$;
   (d) la oxidación del $Cl^-(aq)$ a $ClO_3^-(aq)$ por el MnO_4^- en disolución ácida (el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+});

(c) la oxidación del S^{2-}(aq) a SO_4^{2-}(aq) por el O_2(g) en disolución básica.

6. El esquema corresponde a una pila voltaica formada por un electrodo estándar de zinc y un electrodo estándar de otro metal, M. Para la semirreacción de reducción Zn^{2+}(1 M) + 2 e^- ⟶ Zn(s), $E^\circ = -0{,}763$ V. Determine E° de la semirreacción de reducción para los metales M, cuyos valores experimentales de E°_{cel} se dan a continuación

$$M^{2+}(1\ M) + 2\,e^- \longrightarrow M(s) \qquad E^\circ = ?$$

(a) Mn, $E^\circ_{cel} = 0{,}417$ V
(b) Po, $E^\circ_{cel} = -1{,}13$ V
(c) Ti, $E^\circ_{cel} = 0{,}87$ V
(d) V, $E^\circ_{cel} = 0{,}37$ V



7. Escriba las reacciones para las células electroquímicas cuyos esquemas se dan a continuación y utilice los datos de la Tabla 21.1 para calcular E°_{cel} de cada una de las reacciones.
(a) Al(s)|Al^{3+}(aq)||Sn^{2+}(aq)|Sn(s)
(b) Pt(s)|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s)

8. Utilizando los datos que se dan a continuación y los de la Tabla 21.1, determine las magnitudes que se indican.
(a) E°_{cel} para la célula

Pt(s)|Cl_2(g)|Cl^-(aq)||Pb^{2+}(aq), H^+(aq)|PbO_2(s)

(b) E° para el par Sc^{3+}/Sc, sabiendo que

Mg(s)|Mg^{2+}(aq)||Sc^{3+}(aq)|Sc(s) $\qquad E^\circ_{cel} = 0{,}33$ V

(c) E° para el par Cu^{2+}/Cu^+, sabiendo que

Pt(s)|Cu^+(aq), Cu^{2+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag(s) $\qquad E^\circ_{cel} = 0{,}641$ V

9. Suponga que reactivos y productos están en sus estados estándar y utilice los datos de la Tabla 21.1 para predecir si cada una de las siguientes reacciones transcurre espontáneamente en sentido directo.
(a) Sn(s) + Pb^{2+}(aq) ⟶ Sn^{2+}(aq) + Pb(s)
(b) Cu^{2+}(aq) + 2 I^-(aq) ⟶ Cu(s) + I_2(s)
(c) 4 NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) ⟶ 3 O_2(g) + 4 NO(g) + 2 H_2O(l)
(d) O_3(g) + Cl^-(aq) ⟶ OCl^-(aq) + O_2(g) (medio básico)

10. Para la semirreacción de reducción Hg_2^{2+}(aq) + 2 e^- ⟶ 2 Hg(l), $E^\circ = 0{,}797$ V. ¿Reaccionará el Hg(l) con HCl(aq) disolviéndose? ¿y con HNO_3(aq)? Justifique su respuesta.

11. Utilice los datos de la Tabla 21.1 para predecir si de modo apreciable
(a) el Mg(s) desplazará al Pb^{2+} en disolución acuosa;
(b) el estaño reaccionará con HCl 1 M disolviéndose;
(c) el SO_4^{2-} oxidará al Sn^{2+} en disolución ácida a Sn^{4+};
(d) el MnO_4^-(aq) oxidará al H_2O_2(aq) a O_2(g) en disolución ácida;
(e) el I_2 desplazará al Br^-(aq) produciéndose Br_2(l).

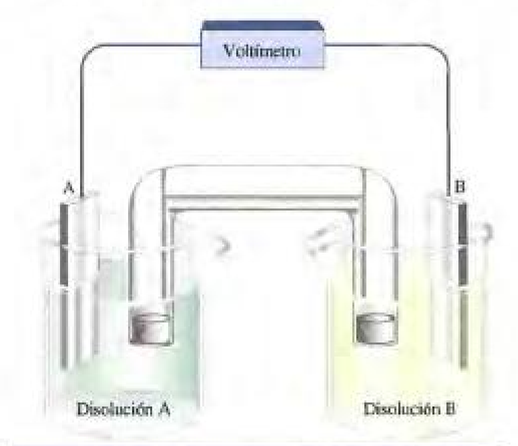
12. Para la reacción Co(s) + Ni^{2+}(aq) ⟶ Co^{2+}(aq) + Ni(s), $E^\circ_{cel} = 0{,}02$ V. Si se añade Co(s) a una disolución con [Ni^{2+}] = 1 M, ¿es de esperar que la reacción transcurra por completo? Justifique su respuesta.

13. El ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) en disolución ácida es un buen agente oxidante. ¿Cuáles de las siguientes oxidaciones pueden llevarse a cabo con el ion dicromato en disolución ácida? Justifique su respuesta.
(a) Sn^{2+}(aq) a Sn^{4+}(aq)
(b) I_2(s) a IO_3^-(aq)
(c) Mn^{2+}(aq) a MnO_4^-(aq)

14. Determine los valores de ΔG° para las siguientes reacciones que tienen lugar en células voltaicas.
(a) 2 Al(s) + 3 Cu^{2+}(aq) ⟶ 2 Al^{3+}(aq) + 3 Cu(s)
(b) O_2(g) + 4 I^-(aq) + 4 H^+(aq) ⟶ 2 H_2O(l) + 2 I_2(s)
(c) $Cr_2O_7^{2-}$(aq) + 14 H^+(aq) + 6 Ag(s) ⟶ 2 Cr^{3+}(aq) + 6 Ag^+(aq) + 7 H_2O(l)

15. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones y determine el valor numérico de K_{eq} a 25 °C. Utilice los datos de la Tabla 21.1
(a) Sn^{4+}(aq) + 2 Ag(s) ⟶ Sn^{2+}(aq) + 2 Ag^+(aq)
(b) MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 Cl^-(aq) ⟶ Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l) + Cl_2(g)
(c) 2 OCl^-(aq) ⟶ 2 Cl^-(aq) + O_2(g) (disolución básica)

16. Indique para cada una de las siguientes combinaciones de electrodos (A y B) y disoluciones:
- la reacción neta de la célula;
- el sentido de flujo espontáneo de los electrones (de A a B o de B a A);
- el valor de la lectura del voltaje en el voltímetro, V.



	A	Disolución A	B	Disolución B
(a)	Cu	1,0 M Cu^{2+}	Fe	1,0 M Fe^{2+}
(b)	Pt	1,0 M Sn^{2+}/1,0 M Sn^{4+}	Ag	1,0 M Ag^+
(c)	Zn	0,10 M Zn^{2+}	Fe	1,0 × 10^{-3} M Fe^{2+}

17. Una pila voltaica representada por el esquema que se da a continuación tiene $E_{cel} = 1{,}250$ V. ¿Cuál será el valor de $[Ag^+]$ en la célula?

$$Zn(s)|Zn^{2+}(1{,}00\ M)||Ag^+(x\ M)|Ag(s)$$

18. Para la célula representada en la Figura 21.11, ¿cuál será el valor de E_{cel} cuando la disolución de concentración desconocida de la semicélula de la izquierda **(a)** tiene pH = 5,25; **(b)** es HCl 0,0103 M; **(c)** es $HC_2H_3O_2$ 0,158 M ($K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$)?

19. Utilice los datos de la Tabla 21.1 para predecir los productos probables, utilizando electrodos de Pt, en la electrólisis de **(a)** $CuCl_2(aq)$; **(b)** $Na_2SO_4(aq)$; **(c)** $BaCl_2(l)$; **(d)** KOH(aq).

20. La producción comercial de magnesio implica la electrólisis de $MgCl_2$ fundido. ¿Por qué no se utiliza en su lugar la electrólisis de $MgCl_2(aq)$?

21. ¿Cuántos gramos de metal se depositan por electrólisis al pasar durante 75 min una corriente de 2,15 A por disoluciones acuosas que contienen **(a)** Zn^{2+}; **(b)** Al^{3+}; **(c)** Ag^+; **(d)** Ni^{2+}?

22. Una cierta cantidad de electricidad hace que se depositen 3,28 g de Cu en el cátodo durante la electrólisis de una disolución que contiene $Cu^{2+}(aq)$. ¿Qué volumen de $H_2(g)$, medido a 28,2 °C y 763 mmHg, se produciría si esta misma cantidad de electricidad se utilizase para reducir al $H^+(aq)$ en un cátodo?

Ejercicios *(Utilice los datos de la Tabla 21.1 y del Apéndice D cuando sea necesario.)*

Potenciales estándar de electrodo

23. A partir de las siguientes observaciones estime el valor de $E°$ para la semirreacción $M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)$.
   (a) El metal M reacciona con $HNO_3(aq)$, pero no con HCl(aq); desplaza al $Ag^+(aq)$ pero no desplaza al $Cu^{2+}(aq)$.
   (b) El metal M reacciona con HCl(aq) formándose $H_2(g)$, pero no desplaza ni al $Zn^{2+}(aq)$ ni al $Fe^{2+}(aq)$.

24. Se le encarga calcular $E°$ para la semirreacción $In^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow In(s)$. No dispone de ningún equipamiento eléctrico, pero tiene todos los metales de la Tabla 21.1 y disoluciones acuosas de sus iones, así como In(s) e $In^{3+}(aq)$. Describa los experimentos que haría y la precisión que esperaría para el resultado.

25. $E°_{cel} = 0{,}201$ V para la reacción

$$3\,Pt + 12\,Cl^- + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \longrightarrow 3\,[PtCl_4]^{2-} + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$$

¿Cuál es el valor de $E°$ para la reducción de $[PtCl_4]^{2-}$ a Pt en medio ácido?

26. Dado que $E°_{cel} = 3{,}20$ V para la reacción

$$2\,Na(\text{en } Hg) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,Na^+(aq) + 2\,Cl^-(aq),$$

¿cuál es el valor de $E°$ para la reducción $2\,Na^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(\text{en } Hg)$?

27. Sabiendo que para la batería aluminio-aire $E°_{cel}$ es 2,71 V, ¿cuál es el valor de $E°$ para la semirreacción de reducción $[Al(OH)_4]^- + 3\,e^- \longrightarrow Al(s) + 4\,OH^-(aq)$?
   [*Sugerencia:* utilice la reacción de célula (21.28).]

28. El valor teórico de $E°_{cel}$ para la célula de combustible metano-oxígeno es 1,06 V. ¿Cuál es el valor de $E°$ para la la semirreacción de reducción $CO_2(g) + 8\,H^+(aq) + 8\,e^- \longrightarrow CH_4(g) + 2\,H_2O(l)$?
   [*Sugerencia:* utilice la reacción de célula (21.27).]

Predicción de las reacciones de oxidación-reducción

29. Según sus potenciales de reducción estándar, tanto el sodio como el aluminio deberían desplazar al zinc de las disoluciones acuosas de Zn^{2+}. Sin embargo, lo que se observa es que el aluminio desplaza al Zn^{2+}, pero el sodio no. Explique esta diferencia de comportamiento.

30. En la fotografía mostrada a continuación se muestran una tira de cobre y otra de zinc inmersas en HCl 1 M. ¿Qué reacción tiene lugar? ¿Por qué hay burbujas sobre las dos tiras metálicas?



31. Prediga si los siguientes metales se disolverán en el ácido indicado. En caso de tener lugar una reacción, escriba las ecuaciones iónicas netas de la misma. Suponga que reactivos y productos están es sus estados estándar. **(a)** Ag en $HNO_3(aq)$; **(b)** Zn en HI(aq); **(c)** Au en HNO_3 (para el par Au^{3+}/Au, $E° = 1{,}52$ V).

32. Prediga si de modo apreciable
   (a) el Fe(s) desplazará al $Zn^{2+}(aq)$;
   (b) el MnO_4^- oxidará al $Cl^-(aq)$ a $Cl_2(g)$ en medio ácido;
   (c) la Ag(s) reaccionará con HCl(aq) 1 M;
   (d) el $O_2(g)$ oxidará al $Cl^-(aq)$ a $Cl_2(g)$ en medio ácido.

Pilas voltaicas

33. Para cada uno de los siguientes ejemplos haga un esquema de la célula voltaica que utiliza la reacción indicada. Indique el ánodo, cátodo y el sentido del flujo de electrones; escriba una ecuación ajustada para la reacción de la célula y calcule E°_{cel}.
(a) $Cu(s) + Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$.
(b) El $Pb^{2+}(aq)$ es desplazado de la disolución por el Al(s).
(c) $Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow Cl^-(aq) + O_2(g) + H^+(aq)$.
(d) $Zn(s) + H^+ + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + H_2O(l) + NO(g)$.

34. Haga el esquema de la célula y calcule el valor de E°_{cel} para una célula voltaica en la que:
(a) El $Cl_2(g)$ se reduce a $Cl^-(aq)$ y el Fe(s) se oxida a $Fe^{2+}(aq)$;
(b) El $Ag^+(aq)$ es desplazado de la disolución por el Zn(s);
(c) La reacción de la célula es $2\,Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$.
(d) Se produce $MgBr_2(aq)$ a partir de Mg(s) y $Br_2(l)$.

ΔG°, ΔE°_{cel} y K_{eq}

35. Para la reacción

$$5\,H_2O_2(aq) + 2\,Mn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,MnO_4^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 2\,H_2O(l)$$

utilice los datos de la Tabla 21.1 y determine **(a)** E°_{cel}; **(b)** ΔG°; **(c)** K_{eq}; **(d)** si la reacción transcurre por completo cuando los reactivos y los productos están inicialmente en sus estados estándar.

36. Para la siguiente reacción que tiene lugar en una célula voltaica

$$Fe(s)|Fe^{2+}(aq)||Cr^{3+}(aq), Cr^{2+}(aq)|Pt(s)$$

utilice los datos del Apéndice D y determine: **(a)** la ecuación para la reacción de la célula; **(b)** E°_{cel}; **(c)** ΔG°; **(d)** K_{eq}; **(e)** si la reacción transcurre por completo cuando los reactivos y los productos están inicialmente en sus estados estándar.

37. Para la reacción $2\,Cu^+(aq) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow 2\,Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$, $E^\circ_{cel} = -0{,}0050$ V,
(a) ¿Puede prepararse una disolución a 298 K que sea 0,500 M en cada uno de los iones?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?

38. Para la reacción $2\,V^{3+}(aq) + Ni(s) \longrightarrow 2\,V^{2+}(aq) + Ni^{2+}(aq)$, $E^\circ_{cel} = 0{,}0020$ V.
(a) ¿Puede prepararse una disolución a 298 K que tenga $[V^{2+}] = 0{,}600$ M y $[V^{3+}] = [Ni^{2+}] = 0{,}675$ M?
(b) En caso negativo, ¿en qué sentido transcurrirá la reacción?

39. Utilice datos termodinámicos del Apéndice D para calcular un voltaje teórico de la célula plata-zinc (pila de botón) descrita en la Sección 21.5

40. El voltaje teórico de la batería aluminio-aire es $E^\circ_{cel} = 2{,}71$ V. Utilice los datos del Apéndice D y la Ecuación (21.28) para determinar ΔG°_f para $[Al(OH)_4]^-$.

41. Determine $E^\circ_{IrO_2/Ir}$, por el método descrito en el apartado **Combinación de las semirreacciones de reducción** de la Sección 21.3, sabiendo que $E^\circ_{Ir^{3+}/Ir} = 1{,}156$ V y $E^\circ_{IrO_2/Ir^{3+}} = 0{,}223$ V.

42. Determine $E^\circ_{MoO_2/Mo^{3+}}$, por el método descrito en el apartado **Combinación de las semirreacciones de reducción** de la Sección 21.3 sabiendo que $E^\circ_{H_2MoO_4/MoO_2} = 0{,}646$ V y $E^\circ_{H_2MoO_4/Mo^{3+}} = 0{,}428$ V.

Dependencia con la concentración de E_{cel}— Ecuación de Nernst

43. Utilice la Ecuación de Nernst y la Tabla 21.1 para calcular E_{cel} de las siguientes células.
(a) $Al(s)|Al^{3+}(0{,}18\ M)||Fe^{2+}(0{,}85\ M)|Fe(s)$
(b) $Ag(s)|Ag^+(0{,}34\ M)||Cl^-(0{,}098\ M)|Cl_2(g, 0{,}55\ atm)|Pt(s)$

44. Utilice la Ecuación de Nernst y los datos del Apéndice D para calcular E_{cel} de las siguientes células.
(a) $Mn(s)|Mn^{2+}(0{,}40\ M)||Cr^{3+}(0{,}35\ M), Cr^{2+}(0{,}25\ M)|Pt(s)$
(b) $Mg(s)|Mg^{2+}(0{,}016\ M)||[Al(OH)_4]^-(0{,}25\ M), OH^-(0{,}042\ M)|Al(s)$

45. Considere las semirreacciones de reducción del Apéndice D y proporcione explicaciones aceptables para las siguientes observaciones.
(a) Para algunas semirreacciones E depende del pH y para otras no.
(b) Si aparece H^+ en una semiecuación, está en el lado *izquierdo*.
(c) Si aparece OH^- en una semiecuación, está en el lado *derecho*.

46. Escriba una ecuación para representar la oxidación del $Cl^-(aq)$ a $Cl_2(g)$ mediante $PbO_2(s)$ en medio ácido. ¿Tendrá lugar espontáneamente esta reacción en sentido directo si todos los otros reactivos y productos están en sus estados estándar y **(a)** $[H^+] = 6{,}0$ M; **(b)** $[H^+] = 1{,}2$ M; **(c)** pH = 4,25? Justifique su respuesta.

47. Si $[Zn^{2+}]$ se mantiene a 1,0 M:
(a) ¿Cuál es el valor mínimo de $[Cu^{2+}]$ para que la reacción (21.3) sea espontánea en sentido directo?
(b) ¿Puede decirse que el Zn(s) desplace por completo al $Cu^{2+}(aq)$? Razone su respuesta.

48. ¿Puede desplazar por completo el estaño metálico al Pb(s) de $Pb(NO_3)_2$ 1,0 M. Razone su respuesta.

49. Se construye una célula de concentración con dos electrodos de hidrógeno, uno inmerso en una disolución con $[H^+] = 1{,}0$ M y otro en una disolución de KOH 0,65 M.
(a) Determine E_{cel} para la reacción que tiene lugar.
(b) Compare este valor de E_{cel} con E° para la reducción de H_2O a $H_2(g)$ en medio básico y explique la relación entre ambos.

50. Si se sustituye la disolución de KOH 0,65 M del Ejercicio 49 por NH_3 0,65 M:
(a) ¿Será E_{cel} mayor o menor que en la célula con KOH 0,65 M?
(b) ¿Cuál será el valor de E_{cel}?

51. Se construye la siguiente célula voltaica.

$Ag(s)|Ag^+(\text{satd } Ag_2CrO_4)||Ag^+(0{,}125\ M)|Ag(s)$

¿Cuál será el valor de E_{cel}? Para Ag_2CrO_4, $K_{sp} = 1{,}1 \times 10^{-12}$.

52. Se construye la siguiente célula voltaica con $E_{cel} = 0{,}180$ V.

$Ag(s)|Ag^+(\text{satd } Ag_3PO_4)||Ag^+(0{,}140\ M)|Ag(s)$

¿Cuál será el valor de K_{sp} del Ag_3PO_4?

53. Para la célula voltaica

$Sn(s)|Sn^{2+}(0{,}075\ M)||Pb^{2+}(0{,}600\ M)|Pb(s)$

(a) ¿Cuál será el valor de E_{cel} inicialmente?

(b) Si se permite que la célula opere espontáneamente, ¿E_{cel} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Razone su respuesta.

(c) ¿Cuál será el valor de E_{cel} cuando $[Pb^{2+}]$ haya disminuido hasta 0,500 M?

(d) ¿Cuál será el valor de $[Sn^{2+}]$ cuando $E_{cel} = 0{,}020$ V?

(e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{cel} = 0$?

54. Para la célula voltaica

$Ag(s)|Ag^+(0{,}015\ M)||Fe^{3+}(0{,}055\ M), Fe^{2+}(0{,}045\ M)|Pt(s)$

(a) ¿Cuál será el valor de E_{cel} inicialmente?

(b) Según funciona la célula, ¿E_{cel} aumentará, disminuirá o permanecerá constante con el tiempo? Razone su respuesta.

(c) ¿Cuál será el valor de E_{cel} cuando $[Ag^+]$ haya aumentado hasta 0,020 M?

(d) ¿Cuál será el valor de $[Ag^+]$ cuando $E_{cel} = 0{,}010$ V?

(e) ¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cuando $E_{cel} = 0$?

55. Demuestre que la oxidación de $Cl^-(aq)$ a $Cl_2(g)$ por el $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ en medio ácido no se produce espontáneamente cuando los reactivos y productos están en sus estados estándar. Explique por qué se puede utilizar, a pesar de ello, este método para producir $Cl_2(g)$ en el laboratorio. ¿Qué condiciones experimentales utilizaría?

56. *Véase* el Ejemplo de recapitulación en la página 862. Calcule el voltaje neto de la corriente que entra en la célula electrolítica B cuando se la conecta inicialmente a la célula voltaica A.

Baterías y células de combustible

57. La batería redox hierro-cromo utiliza la reacción

$$Cr^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + Fe^{2+}(aq)$$

que tiene lugar en un ánodo de cromo y un cátodo de hierro.

(a) Haga un esquema de la célula para esta batería.

(b) Calcule el voltaje teórico de la batería.

58. *Véase* la pila Leclanché de la Sección 21.5.

(a) Combine las ecuaciones escritas para la pila Leclanché en una sola ecuación neta.

(b) Sabiendo que el voltaje de la pila Leclanché es 1,55 V, determine los potenciales de electrodo, E, para las dos semirreacciones. ¿Por qué estos valores son sólo estimaciones?

59. ¿Cuál es el voltaje teórico de la célula estándar, E°_{cel}, de cada una de las siguientes células voltaicas: **(a)** la célula de combustible hidrógeno-oxígeno descrita por la Ecuación (21.26); **(b)** la batería aire-zinc; **(c)** la batería magnesio-yodo.

60. Para la pila Leclanché alcalina de la Sección 21.5,

(a) escriba la reacción global de la célula.

(b) determine E°_{cel} para la reacción de la célula.

61. Una de las ventajas de la batería aluminio-aire con respecto a las de hierro-aire y zinc-aire es su mayor transferencia de carga por unidad de masa de metal consumida. Demuestre la verdad de esta afirmación. Suponga que en las baterías de aire el zinc y el hierro se oxidan a sus estados de oxidación +2.

62. Describa cómo construiría baterías con los siguientes voltajes: **(a)** 0,10 V; **(b)** 2,5 V; **(c)** 10,0 V. Concrete todo lo posible los electrodos y las concentraciones de las disoluciones que utilizaría y si la batería consistiría de una sóla célula o de dos o más células conectadas en serie.

Mecanismos electroquímicos de corrosión

63. Véase la Figura 21.19 y describa mediante palabras o con un esquema qué espera que suceda en los siguientes casos.

(a) Un clavo de hierro en cuya cabeza y punta se han enrollado varias vueltas de un alambre de cobre.

(b) Un clavo de hierro en cuyo centro se ha hecho un profundo arañazo.

(c) El clavo de hierro se sustituye por un clavo galvanizado.

64. Cuando se sumerge parcialmente en agua una tubería de hierro, la disolución del hierro tiene lugar más fácilmente por debajo del nivel del agua que exactamente a su nivel. Explique esta observación relacionándola con la descripción de la corrosión dada en la Figura 21.20.

65. Los gasoductos para transportar gas natural se protegen a veces de la corrosión manteniendo una pequeña diferencia de potencial entre la tubería y un electrodo inerte enterrado en la tierra. Describa cómo funciona este método.

66. En la construcción original de la estatua de la Libertad, se recubrió un esqueleto de hierro con láminas de cobre de espesor inferior a 2,5 mm. La cubierta de cobre y la estructura de hierro estaban separadas por una capa de asbesto. Con el tiempo, el asbesto desapareció y el esqueleto de hierro se oxidó. En los 100 años transcurridos hasta que la estatua se restauró, se perdió en algunas zonas más de la mitad de la masa de la estructura de hierro. Simultáneamente, la cubierta de cobre perdió hasta un 4 por ciento de su espesor. Utilice los principios de la electroquímica para explicar estas observaciones.



Reacciones de electrólisis

67. ¿Cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar espontáneamente y cuáles pueden llevarse a cabo sólo por electrólisis, suponiendo que todos los productos y reactivos están en sus estados estándar? Para las reacciones que requieran electrólisis, ¿cuál es el voltaje *mínimo* requerido?
(a) $2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$ [en H^+(aq) 1 M]
(b) $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$
(c) $2\,Fe^{3+}(aq) + I_2(s) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(aq) + 2\,I^-(aq)$
(d) $Cu(s) + Sn^{4+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Sn^{2+}(aq)$

68. Se electroliza una disolución acuosa de K_2SO_4 utilizando electrodos de Pt.
(a) ¿Cuáles de los siguientes gases es de esperar que se formen en el *ánodo*: O_2, H_2, SO_2, SO_3? Razone su respuesta.
(b) ¿Qué productos son de esperar en el *cátodo*? Razone su respuesta.
(c) ¿Cuál es el voltaje *mínimo* requerido? ¿Por qué el voltaje realmente necesario es probablemente más alto que el mínimo?

69. Si una batería o acumulador de plomo se carga a un voltaje demasiado alto se producen gases en los electrodos. (Es posible recargar un acumulador de plomo gracias a la gran sobretensión para la formación de gases en los electrodos.)
(a) ¿Cuáles son estos gases?
(b) Escriba una reacción de célula que describa su formación.

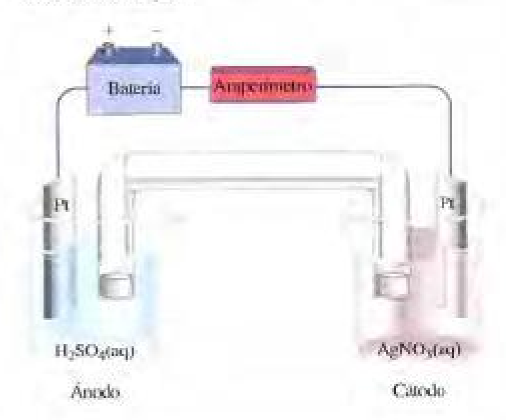
70. Se electroliza una disolución acuosa diluida de Na_2SO_4 utilizando electrodos de Pt y una corriente de 2,83 A durante 3,75 h. ¿Qué volumen de gas, saturado con vapor de agua a 25 °C y a una presión total de 742 mmHg, se recogería en el *ánodo*. Utilice los datos de la Tabla 13.2 que sean necesarios.

71. Calcule la magnitud indicada para cada una de las siguientes electrólisis.
(a) La masa de Zn depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1,87 A durante 42,5 min.
(b) El tiempo necesario para producir 2,79 g de I_2 en el ánodo al pasar una corriente de 1,75 A por KI(aq).

72. Calcule la magnitud indicada para cada una de las siguientes electrólisis.
(a) $[Cu^{2+}]$ *que queda* en 425 mL de una disolución que originalmente era 0,366 M en $CuSO_4$ después de pasar una corriente de 2,68 A durante 282 s y de depositarse Cu en el cátodo.
(b) El tiempo necesario para reducir $[Ag^+]$ desde 0,196 a 0,175 M en 255 ml de $AgNO_3$(aq) por electrólisis de la disolución con electrodos de Pt y una corriente de 1,84 A.

73. En un *culombímetro* de plata, la Ag^+(aq) se reduce a Ag(s) en un cátodo de Pt. Si al pasar una cierta cantidad de electricidad se depositan 1,206 g de Ag en 1412 s, **(a)** ¿cuánta carga eléctrica (expresada en C) debe haber pasado?, y **(b)** ¿cuál es la intensidad de la corriente eléctrica (en A)?

74. Se lleva a cabo una electrólisis durante 2,00 h en la célula que se muestra a continuación. El *cátodo* de platino, que tiene una masa de 25,0782 g, pesa 25,8639 g después de la electrólisis. El *ánodo* de platino pesa lo mismo antes y después de la electrólisis.
(a) Escriba ecuaciones aceptables para las semirreacciones que tienen lugar en los dos electrodos.
(b) ¿Cuál debe ser la intensidad de la corriente utilizada en la electrólisis (suponga que la corriente se mantiene constante durante todo el proceso).
(c) Se recoge un gas en el ánodo. ¿Cuál es este gas y qué volumen, medido después de seco a 23 °C y 755 mmHg de presión, debería ocupar ?



Ejercicios avanzados y de recapitulación

75. Se unen dos células voltaicas en las que tienen lugar estas reacciones.

$$V^{2+} + VO^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,V^{3+} + H_2O \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}616\ V$$

$$V^{3+} + Ag^+ + H_2O \longrightarrow VO^{2+} + 2\,H^+ + Ag(s) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}439\ V$$

Utilice estos datos y otros valores de la Tabla 21.1 para calcular E° para la semirreacción $V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$.

76. Suponga que una batería de plomo totalmente cargada contiene 1,50 L de disolución de H_2SO_4 5,00 M. ¿Cuál será la concentración de H_2SO_4 en la batería después de obtener una corriente de 2,50 A durante 6,0 h?

77. La energía consumida en la electrólisis depende del producto de la carga y el voltaje [voltio × culombio = V · C = J (julios)]. Determine el consumo de energía teórico para obtener 1000 kg de Cl_2 en una célula de diafragma cloro-sosa (Sección 21.8) que opera a 3,45 V. Exprese esta energía en **(a)** kJ; **(b)** kilowatios-hora, kWh.

78. Sabiendo que para la semirreacción $Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$, $E^\circ = -0{,}424$ V, si se añade un exceso de Fe(s) a una disolución en la que $[Cr^{3+}] = 1{,}00$ M, ¿cuál será $[Fe^{2+}]$ cuando se alcance el equilibrio a 298 K?

$$Fe(s) + 2\,Cr^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,Cr^{2+}$$

79. Se construye una célula voltaica basándose en la siguiente reacción y concentraciones iniciales.

$$Fe^{2+}(0,0050\ M) + Ag^{+}(2,0\ M) \longrightarrow Fe^{3+}(0,0050\ M) + Ag(s)$$

Calcule $[Fe^{2+}]$ cuando la reacción de la célula alcance el equilibrio.

80. Se desea construir una célula voltaica con $E_{cel} = 0,0860$ V. ¿Cuál debe ser el valor de $[Cl^-]$ en la semicélula del cátodo para conseguir este resultado?

$$Ag(s)|Ag^{+}(\text{satd } AgI)||Ag^{+}(\text{satd } AgCl,\ x\ M\ Cl^-)|Ag(s)$$

81. Describa un experimento de laboratorio que podría hacerse para evaluar la constante de Faraday y demuestre cómo podría utilizarse este valor para determinar la constante de Avogadro, N_A.

82. La célula de combustible de hidracina está basada en la reacción

$$N_2H_4(aq) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

El valor teórico de $E°_{cel}$ para esta célula de combustible es 1,559 V. Utilice esta información y los datos del Apéndice D para calcular un valor de $\Delta G°_f$ para $[N_2H_4(aq)]$.

83. A veces es posible separar dos iones metálicos por medio de una electrólisis. Un ion se reduce a metal libre en el cátodo y el otro permanece en disolución. ¿En cuál de estos casos sería de esperar una separación completa o casi completa? Justifique su respuesta.
(a) Cu^{2+} y K^+; **(b)** Cu^{2+} y Ag^+; **(c)** Pb^{2+} y Sn^{2+}.

84. Demuestre que para algunas células de combustible el valor de la eficiencia, $\varepsilon = \Delta G°/\Delta H°$, puede ser mayor de 1,00. ¿Puede encontrar una de estas reacciones?
(*Sugerencia:* utilice los datos del Apéndice D.)

85. En un tipo de alcoholímetro, utilizado para medir el grado de alcoholemia, se relaciona la cantidad de etanol en una muestra con la cantidad de corriente eléctrica producida por una célula de combustible etanol-oxígeno. Utilice los datos de la Tabla 21.1 y del Apéndice D para determinar **(a)** $E°_{cel}$ y **(b)** un valor de $E°$ para la reducción de $CO_2(g)$ a $CH_3CH_2OH(g)$.

86. Se prepara una disolución reguladora que es 1,00 M en NaH_2PO_4 y 1,00 M en Na_2HPO_4. La disolución se divide a la mitad repartiéndola en los compartimentos de una célula electrolítica. Los electrodos utilizados son de Pt. Suponga que sólo se produce la electrólisis del agua. Si se pasa una corriente de 1,25 A durante 212 min, ¿cuál será el pH en cada compartimento al finalizar la electrólisis?

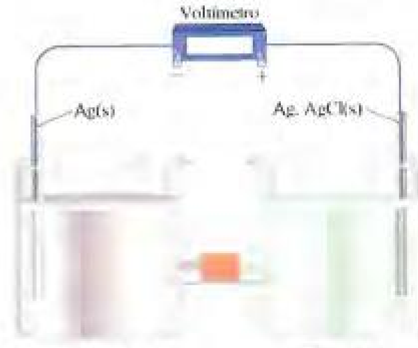
87. Suponga que el volumen de cada una de las dos disoluciones de la Figura 21.21 es 100,0 mL. La célula opera como célula electrolítica utilizando una corriente de 0,500 A. La electrólisis se detiene después de 10,00 h y se permite que la célula opere como célula voltaica. ¿Cuál es el valor de E_{cel} en este momento?

88. Un electrodo de referencia frecuente consiste en un hilo de plata recubierto con AgCl(s) e inmerso en una disolución de KCl 1M.

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(1\ M) \quad E° = 0,2223\ V$$

(a) ¿Cuál es el valor de $E°_{cel}$ cuando este electrodo se combina como cátodo con un electrodo estándar de zinc como ánodo?
(b) Cite los motivos por los que este electrodo debería ser más fácil de utilizar que un electrodo estándar de hidrógeno.
(c) Determine K_{ps} para el AgCl comparando el potencial de este electrodo plata-cloruro de plata con el del electrodo de plata-ion plata.

89. Los electrodos de una célula electroquímica están conectados a un voltímetro, como se muestra a continuación en el esquema. La semicélula de la derecha contiene un electrodo estándar plata-cloruro de plata (*véase* el Ejercicio 88). La semicélula de la izquierda contiene un electrodo de plata inmerso en 100,0 mL de $AgNO_3(aq)$ $1,00 \times 10^{-3}$ M. Las semicélulas están separadas por un tapón poroso que permite la migración de los iones.
(a) ¿Cuál es la lectura inicial en el voltímetro?
(b) ¿Cuál es la lectura del voltímetro después de añadir 10,00 mL de disolución de K_2CrO_4 0,0100 M a la semicélula de la izquierda y de agitar para homogeneizar la mezcla?
(c) ¿Cuál es la lectura del voltímetro después de añadir 10,00 mL de disolución de NH_3 10,0 M a la semicélula descrita en el apartado (b) y de agitar para homogeneizar la mezcla?



90. Una importante fuente de plata es su recuperación como subproducto en la metalurgia de plomo. El porcentaje de Ag en el plomo se determina como sigue. Una muestra de 1,050 g se disuelve en ácido nítrico produciéndose $Pb^{2+}(aq)$ y $Ag^+(aq)$. La disolución se diluye hasta 500,00 mL con agua, se introduce un electrodo de plata en su seno y se encuentra que la diferencia de potencial entre este electrodo y un EEH es 0,503 V. ¿Cuál es el porcentaje de Ag en masa en el plomo metálico?

91. Para comprobar que el Cu de una disolución de $Cu^{2+}(aq)$ se ha depositado por completo se añade $NH_3(aq)$. La aparición de un color azul indica la formación del ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($K_f = 1,1 \times 10^{13}$). Se electrolizan 250,0 mL de $CuSO_4(aq)$ 0,1000 M con una corriente de 3,512 A durante 1368 s. Transcurrido este tiempo, se añade suficiente cantidad de $NH_3(aq)$ para acomplejar todo el Cu^{2+} restante y para alcanzar una concentración libre $[NH_3] = 0,10$ M. ¿Aparecerá el color azul si se detecta $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ a concentraciones del orden de 1×10^{-5} M?

92. Se prepara una disolución saturando 100,0 mL de $NH_3(aq)$ 1,00 M con AgBr. Se introduce un electrodo de plata en la disolución y se la une mediante un puente salino a un electrodo estándar de hidrógeno. ¿Qué valor de E_{cel} se medirá? ¿Cómo

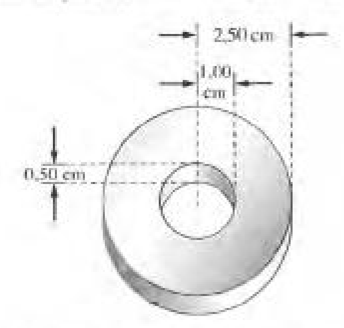
actúa el electrodo estándar de hidrógeno, ¿cómo ánodo o cómo cátodo?

93. Se lleva a cabo la electrólisis de $Na_2SO_4(aq)$ en dos semicélulas separadas como indica la representación de célula $Pt|Na_2SO_4(aq)||Na_2SO_4(aq)|Pt$.

(a) En un primer experimento, al realizar la electrólisis, la disolución del compartimento anódico se hace más ácida y la del compartimento catódico más básica. Cuando cesa la electrólisis y se mezclan las dos disoluciones, la disolución resultante tiene pH = 7. Escriba las semiecuaciones y la ecuación global de la electrólisis.

(b) En un segundo experimento, se añade a la disolución de $Na_2SO_4(aq)$ del compartimento catódico una muestra de 10,00 mL de $H_2SO_4(aq)$ de concentración desconocida y unas gotas del indicador fenolftaleína. Se realiza la electrólisis con una corriente de 21,5 mA (miliamperios) durante 683 s y, en este momento, la disolución del compartimento catódico adquiere un color rosa permanente. ¿Cuál es la molaridad del $H_2SO_4(aq)$ de concentración desconocida?

94. Se introducen en una disolución con $[Ni^{2+}]$ = 1,0 M un ánodo de Ni y un cátodo de Fe que se conectan a una batería. El cátodo de Fe tiene la forma que se muestra a continuación. ¿Cuánto tiempo debe durar la electrólisis para que con una corriente de 1,50 A se deposite un recubrimiento de níquel de 0,050 mm de espesor? (Densidad del níquel = 8,90 g/cm³.)



95. Se añaden 100,00 mL de una disolución con una concentración iónica 1,000 M a cada semicélula de la Figura 21.21. La célula opera como célula electrolítica con el cobre de ánodo y el zinc de cátodo. Se utiliza una corriente de 0,500 A. Suponga que las únicas reacciones electródicas posibles son las que implican a Cu/Cu^{2+} y Zn/Zn^{2+}. La electrólisis cesa después de 10,00 h y se permite que la célula funcione como célula voltaica. ¿Cuál es el valor de E_{cel} en este momento?

96. La suciedad de la plata es principalmente Ag_2S:

$$Ag_2S(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + S^{2-}(aq), \quad E^\circ = -0,691\ V.$$

El esquema muestra una cuchara de plata sucia en contacto con una placa metálica, producto disponible en el comercio, situados ambos en un fuente de cristal para horno. Se echa dentro de la fuente agua hirviendo con un poco de $NaHCO_3$, cubriendo por completo la cuchara y la placa. En poco tiempo se inicia la eliminación de la suciedad de la cuchara.

(a) ¿Qué metal o metales cree que hay en la placa?

(b) ¿Qué reacción es probable que ocurra?

(c) ¿Cuál cree que es la misión del $NaHCO_3$?

(d) La propaganda del producto afirma dos cosas: (1) que no intervienen productos químicos y (2) que el producto nunca necesitará ser reemplazado. ¿Son ciertas estas afirmaciones? Justifique su respuesta.



97. Se le encarga determinar E° para la reducción del $CO_2(g)$ a $C_3H_8(g)$ de dos maneras distintas y explicar por qué se obtiene el mismo resultado. **(a)** Considere una célula de combustible cuya reacción es la de combustión completa del gas propano. Escriba las reacciones de las semicélulas y la reacción global. Determine ΔG° y E°_{cel} para la reacción y obtenga $E^\circ_{CO_2/C_3H_8}$. **(b)** Obtenga $E^\circ_{CO_2/C_3H_8}$ sin considerar la oxidación que ocurre simultáneamente, directamente a partir de los datos termodinámicos tabulados para la semirreacción de reducción.

Problemas de seminario

98. Considere la siguiente célula electroquímica:

$$Pt(s)|H_2(g,\ 1\ atm)|H^+(1\ M)||Ag^+(x\ M)|Ag(s)$$

(a) ¿Cuál es el valor de E°_{cel}, es decir, el potencial de la célula cuando $[Ag^+]$ = 1 M?

(b) Utilice la ecuación de Nernst para escribir una ecuación para E_{cel} cuando $[Ag^+] = x$.

(c) Ahora imagine que valora 50,0 mL de $AgNO_3$ 0,0100 M del compartimento catódico con una disolución 0,0100 M de KI. La reacción de valoración es

$$Ag^+(aq) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s)$$

Calcule $[Ag^+]$ y a continuación E_{cel} después de añadir los siguientes volúmenes de KI 0,0100 M: (i) 0,0 mL; (ii) 20,0 mL; (iii) 49,0 mL; (iv) 50,0 mL; (v) 51,0 mL; (vi) 60,0 mL.

(d) Utilice los resultados del apartado (c) para hacer un esquema de la curva de valoración representando E_{cel} frente al volumen de la disolución valorante.

99. En último término, los valores de ΔG°_f deben basarse en resultados experimentales y, frecuentemente, estos resultados

experimentales se obtienen a partir de valores de $E°$. En los comienzos del siglo XX, G. N., Lewis ideó un método experimental para obtener potenciales de reducción de metales alcalinos. Este método requería utilizar un disolvente que no reaccionase con los metales alcalinos. El disolvente elegido fue etilamina. En el siguiente esquema de una célula, Na(amalg, 0,206%) representa una disolución con 0,206 % de Na en mercurio líquido.

(1) $Na(s)|Na^+$(en etilamina)|Na(amalg, 0,206%)
$$E_{cel} = 0{,}8453 \text{ V}$$

Aunque el Na(s) reacciona violentamente con agua para dar $H_2(g)$, un electrodo de amalgama de sodio, al menos por un cierto tiempo, no reacciona con agua. Esto hace posible determinar E_{cel} para la siguiente célula voltaica.

(2) Na(amalg, 0,206%)$|Na^+(1\ M)||H^+(1\ M)|H_2$(g, 1 atm)
$$E_{cel} = 1{,}8673 \text{ V}$$

(a) Escriba ecuaciones para las reacciones de las células voltaicas (1) y (2).
(b) Utilice la Ecuación (21.14) para establecer ΔG para las reacciones de las células del apartado (a).
(c) Escriba la ecuación neta obtenida al combinar las ecuaciones del apartado (a) y establezca $\Delta G°$ para esta reacción neta.
(d) Utilice el valor de $\Delta G°$ del apartado (c) para obtener $E°_{cel}$ para la reacción neta y a partir de él, obtenga $E°_{Na^+/Na}$. Compare el resultado obtenido con el valor que aparece en el Apéndice D.

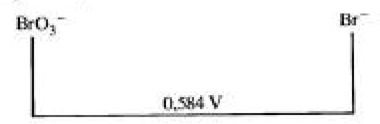
100. El esquema que se da a continuación se denomina diagrama de potenciales de electrodo. Estos diagramas se utilizan para resumir datos de potenciales de electrodo de modo más eficaz que las tablas del Apéndice D. En este diagrama para el bromo y sus iones en disolución básica,

$$BrO_4^- \xrightarrow{1{,}025 \text{ V}} BrO_3^-$$

significa que

$$BrO_4^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow BrO_3^- + 2\,OH^-, \quad E°_{BrO_4^-/BrO_3^-} = 1{,}025 \text{ V}$$

Análogamente,



significa que

$$BrO_3^- + 3\,H_2O + 6\,e^- \longrightarrow Br^- + 6\,OH^-, \quad E°_{BrO_3^-/Br^-} = 0{,}584 \text{ V}.$$

Utilizando datos del Apéndice D y el método para obtener valores de $E°$ descrito en el apartado **Combinación de las semirreacciones de reducción** de la Sección 21.3, complete los datos que faltan en el siguiente diagrama.

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):

BrO_4^- —1,025 V— BrO_3^- —(?)— BrO^- —(?)— Br_2 —(?)— Br^-

(?) [de BrO^- a Br^-]

0,584 V [de BrO_3^- a Br^-]

101. Cuando los iones se difunden, sólo una pequeña fracción atraviesa una membrana celular y contribuye a establecer el potencial de Nernst (*véase* la Sección *Atención a ...* de este capítulo), por lo que no se detecta un cambio en la concentración. Considere una célula típica con un volumen de 10^{-8} cm^3, un área superficial (A) de 10^{-6} cm^2, y un espesor de membrana (l) de 10^{-6} cm. Suponga que $[K^+] = 155$ mM dentro de la célula y $[K^+] = 4$ mM fuera de la célula y que el potencial de Nernst observado a través de la pared celular es 0,085 V. La membrana actúa como un dispositivo capaz de almacenar carga, un *condensador*, con una *capacidad*, C, dada por

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{l}$$

donde ε_0 es la constante dieléctrica en el vacío y el producto $\varepsilon_0\varepsilon$ es la constante dieléctrica de la membrana, que para una membrana biológica suele tener un valor de aproximadamente $3 \times 8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2}. La unidad SI de la capacidad es el *faradio*, 1 F = 1 culombio por voltio = 1 C × V^{-1} = 1 C^2 N^{-1} m^{-1}.

(a) Determine la capacidad de la membrana celular descrita.
(b) ¿Qué carga neta hace falta para mantener el potencial de membrana observado?
(c) ¿Cuántos iones K^+ deben fluir a través de la membrana celular para producir el potencial de membrana?
(d) ¿Cuántos iones K^+ hay en la célula descrita?
(e) Demuestre que la fracción de los iones K^+ intracelulares transferidos a través de la membrana celular para producir el potencial de membrana es tan pequeña que el valor de $[K^+]$ dentro de la célula no se modifica.



Ejercicios multimedia

102. En la animación **Reacciones de oxidación-reducción (parte 2)** (*e-Capítulo 21.1*) se muestra la oxidación del metal zinc por dos especies distintas. **(a)** Describa los cambios en el estado físico del metal en ambas reacciones. **(b)** Si estos procesos electroquímicos se llevasen a cabo en el laboratorio, ¿cuáles serían las evidencias macroscópicas de la existencia de una reacción?

103. En la animación **Células voltaicas I. La célula cobre-zinc** (*e-Capítulo 21.1*), se muestran dos ejemplos de reacciones electroquímicas espontáneas. **(a)** Describa los factores que impiden el avance de estas reacciones. ¿Son semejantes en ambas reacciones? **(b)** ¿Qué indican estas reacciones acerca de la oxidación del cobre en una disolución acuosa de iones zinc?

104. Si se combinan dos semicélulas de metales en la animación **Potenciales estándar de reducción** del *e-Capítulo 21.2*, **(a)** ¿qué reacción espontánea ocurriría? **(b)** Determine el potencial de célula estándar de esta reacción espontánea.

105. Calcule la constante de equilibrio de la reacción descrita en el Ejercicio multimedia 21.104(a). ¿Es consistente la magnitud de esta constante de equilibrio con su concepto de la espontaneidad de una reacción electroquímica? Razone su respuesta.

106. Calcule el potencial de la célula cuya reacción se describe en el Ejercicio multimedia 21.104(a) cuando $[Zn^{2+}]$ = 0,20 M y $[Ag^{+}]$ = 0,10 M. ¿Qué se favorece en estas condiciones, la oxidación o la reducción del zinc?

107. Calcule para la reacción de la animación **Electrólisis del agua** *(e-Capítulo 21.7)* la intensidad necesaria para producir 55 mL de gas oxígeno en condiciones estándar en 15 minutos.

22 Elementos de los grupos principales I. Metales

Contenido



Fuegos artificiales sobre la ciudad de Nueva York el día 4 de julio, fiesta nacional de los Estados Unidos.

Algunos de los sorprendentes colores de los fuegos artificiales son colores de las llamas de metales de los Grupos 1 y 2. Estos colores están relacionados con las estructuras electrónicas de los átomos metálicos.

La producción de aluminio se lleva a cabo mediante un proceso descubierto hace poco más de cien años que requiere cantidades ingentes de electricidad. Por otra parte el plomo puede obtenerse por reducción química, un método conocido desde la antigüedad. Los conceptos de oxidación-reducción y de electroquímica nos ayudan a comprender qué elementos pueden obtenerse de sus compuestos por reacciones químicas y cuales requieren electrólisis. Los principios de la química de ácidos y bases y los equilibrios en disolución ayudan a explicar muchos fenómenos naturales como la dureza de las aguas y son, a su vez, la base de los métodos para ablandar el agua.

TABLA 22.1
Abundancias de los elementos del grupo 1

	ppm*	Posición N.°
Li	18	35
Na	22700	7
K	18400	8
Rb	78	23
Cs	2,6	46
Fr	Trazas	—

* Gramos por 1000 kg de corteza sólida.

RECUERDE ▶
que el hidrógeno se coloca frecuentemente en el Grupo 1 de la tabla periódica, pero no es un metal alcalino. El francio es un metal alcalino, muy radiactivo y poco abundante, por lo que se han medido pocas de sus propiedades.



Película sobre los ensayos a la llama de los metales



▲ El mineral espodumena, $LiAl(SiO_3)_2$.



▲ **Corte del sodio metálico**
El sodio, un metal activo, está recubierto por una gruesa capa de óxido.

Este capítulo y los siguientes ofrecen muchas oportunidades de relacionar información nueva con los principios presentados anteriormente en el texto. Se destacará la conexión entre los principios de la química y la química descriptiva, ilustrada en este capítulo para varios metales importantes e interesantes.

22.1 Grupo 1. Metales alcalinos

Como se muestra en la Tabla 22.1, los elementos del Grupo 1, los **metales alcalinos**, son bastante abundantes. Algunos de sus compuestos se conocen y se utilizan desde tiempos prehistóricos. Sin embargo, estos elementos no se descubrieron hasta hace aproximadamente doscientos años. Los compuestos de los metales alcalinos no se descomponen fácilmente por los procedimientos químicos ordinarios y su descubrimiento requirió nuevos desarrollos científicos. El sodio (1807) y el potasio (1807) se descubrieron por medio de electrólisis. El cesio (1860) y el rubidio (1861) se identificaron como nuevos elementos en sus espectros de emisión. El francio (1939) fue aislado en los productos de la desintegración radiactiva del actinio.

Como la mayor parte de los compuestos de los metales alcalinos son solubles en agua, a partir de las salmueras naturales pueden obtenerse varios compuestos del Li, Na y K, como los cloruros, carbonatos y sulfatos. El cloruro de sodio también puede obtenerse a partir del agua del mar. Una fuente importante del litio es el mineral *espodumena*, $LiAl(SiO_3)_2$. El rubidio y el cesio se obtienen como subproductos al procesar las menas de litio.

Propiedades físicas de los metales alcalinos

Sea cual sea la propiedad que examinemos, los elementos del grupo 1 son los metales más activos. La Tabla 22.2 muestra algunas de estas propiedades y a continuación se estudian unas pocas.

Colores de las llamas Las diferencias de energía entre los orbitales s y p de la capa de valencia de los metales del Grupo 1 corresponde a longitudes de onda de la luz visible. Por este motivo, cuando se calientan en una llama los compuestos de los metales del Grupo 1 se producen colores en las llamas característicos (Recuerde la Figura 9.8). Por ejemplo, cuando el NaCl se vaporiza en una llama, los pares de iones se convierten en átomos gaseosos. Los átomos de Na(g) se excitan a energías altas y cuando estos átomos excitados (Na^*) vuelven a adquirir sus configuraciones electrónicas del estado fundamental, se emite luz con una longitud de onda de 589 nm (amarilla).

$$Na^+Cl^-(g) \longrightarrow Na(g) + Cl(g)$$

$$\underset{[Ne]3s^1}{Na(g)} \longrightarrow \underset{[Ne]3p^1}{Na^*(g)}$$

$$Na^*(g) \longrightarrow Na(g) + h\nu \quad (589\ \text{nm; amarillo})$$

Los compuestos de los metales alcalinos se utilizan en pirotecnia para fuegos artificiales.

Propiedades que dependen de los tamaños de los átomos Como se menciona en el Capítulo 10, los átomos de los elementos del Grupo 1 son los mayores de su período y los radios atómicos tienden a aumentar en sentido descendente dentro del grupo. Estos átomos grandes tienen una masa por unidad de volumen relativamente baja, es decir, una baja densidad. Los metales alcalinos más ligeros (Li, Na y K) flotan en el agua. Estos grandes tamaños atómicos, combinados con el hecho de tener sólo un electrón de valencia por átomo, hacen su enlace metálico bastante débil. Consecuentemente, los metales alcalinos tienen puntos de fusión bajos y son bastante blandos. Una barra de sodio tiene la consistencia de una barra de mantequilla congelada y se corta fácilmente con un cuchillo.

Potenciales de electrodo Una buena indicación del gran carácter metálico de los elementos del Grupo 1 son sus potenciales de electrodo negativos y grandes. Los iones

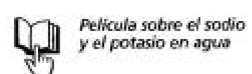
TABLA 22.2 Propiedades de los metales del Grupo 1 (alcalinos)

	Li	Na	K	Rb	Cs
Número atómico	3	11	19	37	55
Configuración electrónica de la capa de valencia	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Radio atómico (metálico), pm	152	186	227	248	265
Radio iónico (M^+), pm	59	99	138	149	170
Electronegatividad	1,0	0,9	0,8	0,8	0,8
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Potencial de electrodo $E°$, V[a]	−3,040	−2,713	−2,924	−2,924	−2,923
Punto de fusión, °C	180,54	97,81	63,65	39,05	28,4
Punto de ebullición, °C	1347	883,0	773,9	687,9	678,5
Densidad, g/cm^3 a 20 °C	0,534	0,971	0,862	1,532	1,873
Dureza[b]	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2
Conductividad eléctrica[c]	17,1	33,2	22,0	12,4	7,76
Color a la llama	Carmín	Amarillo	Violeta	Rojo azulado	Azul
Líneas de emisión visibles principales, nm	610 671	589	405 767	780 795	456 459

[a] Para la reducción $M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$.

[b] La dureza mide la capacidad de las sustancias para rayar, erosionar o mellarse unas a otras. En la escala de Mohs, la dureza de diez minerales varía desde la del talco (0) a la del diamante (10). Otros valores: cera (0 °C), 0,2; asfalto, 1-2; uñas, 2,5; cobre, 2,5-3; hierro, 4-5; cromo, 9. Cada sustancia sólo es capaz de rayar a otras con valores de dureza inferiores.

[c] En una escala relativa en la que la plata tiene valor 100.


Película sobre el sodio y el potasio en agua

$M^+(aq)$ difícilmente se reducen a los metales M(s) y, a su vez, los metales se oxidan fácilmente a $M^+(aq)$. Todos los metales alcalinos desplazan fácilmente al $H_2(g)$ del agua.

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,M^+(aq) + 2\,OH^-(aq) + H_2(g) \qquad (22.1)$$

$$E°_{cel} = E°_{H_2O/H_2} - E°_{M^+/M}$$
$$= -0{,}828\ V - E°_{M^+/M}$$

$$E°_{cel} = 2{,}212\ V\ (\text{para Li}) \quad 1{,}885\ V\ (\text{para Na}) \quad 2{,}096\ V\ (\text{para K})$$
$$2{,}096\ V\ (\text{para Rb}) \quad 2{,}095\ V\ (\text{para Cs})$$

Producción y aplicaciones de los metales alcalinos

El litio y el sodio se obtienen a partir de sus cloruros fundidos por electrólisis. Por ejemplo, la electrólisis del NaCl(l) se lleva a cabo a aproximadamente 600 °C.

$$2\,NaCl(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\,Na(l) + Cl_2(g) \qquad (22.2)$$

El punto de fusión del NaCl es 801 °C, una temperatura demasiado alta para llevar a cabo la electrólisis de manera rentable. El punto de fusión se reduce añadiéndole $CaCl_2$ a la mezcla. [El calcio metálico, obtenido también en la electrólisis, precipita del Na(l) al enfriarse el metal líquido. El producto final es Na con una pureza del 99,95 por ciento].

El metal potasio se obtiene por reducción de KCl fundido con sodio líquido.

$$KCl(l) + Na(l) \xrightarrow{850\ °C} NaCl(l) + K(g) \qquad (22.3)$$

La reacción (22.3) es reversible; a temperaturas bajas la mayor parte del KCl(l) permanece sin reaccionar. Sin embargo, a 850 °C el equilibrio se desplaza hacia la derecha al



¿Está preguntándose...?

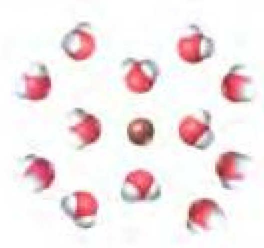
¿Por qué el litio es el elemento del Grupo 1 que se oxida más fácilmente según sus valores de $E°$ pero no lo es a juzgar por las energías de ionización?

El Li tiene el átomo más pequeño de los metales alcalinos y la más alta energía de ionización. Es el elemento más difícil de oxidar según la reacción $M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$. Sin embargo, la oxidación a $M^+(aq)$ es un caso distinto. Se puede considerar que esta oxidación es la suma de tres procesos hipotéticos:

Sublimación:	$M(s) \longrightarrow M(g)$
Ionización:	$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$
Hidratación:	$M^+(g) \longrightarrow M^+(aq)$
Global:	$M(s) \longrightarrow M^+(aq) + e^-$

Por tanto, para comparar las tendencias a formar $M^+(aq)$ por oxidación de los metales, debemos examinar las tendencias en cada uno de estos procesos. Al comparar resulta que el Li^+ tiene una energía de hidratación extraordinariamente grande, tanto como para hacer muy difícil la reducción del $Li^+(aq)$ y muy fácil la oxidación del Li(s). Esta gran energía de hidratación es consecuencia del pequeño tamaño del ion Li^+, que permite un gran acercamiento de las moléculas de agua que le rodean estableciéndose fuertes atracciones ion-dipolo entre ambos (Figura 22.1).

RECUERDE ▶ que cuanto más negativo es el valor de $E°$, más difícil es la reducción y más fácil es que ocurra el proceso inverso, la semirreacción de oxidación. El valor de $E°_{Li^+/Li}$, −3,040 V, está en la parte más baja de la tabla de potenciales de electrodo (*véase* la Tabla 21.1), y el Li(s) es la sustancia que más fácilmente se oxida.



◀ **FIGURA 22.1**
Hidratación del ion Li^+
Alrededor del ion Li^+ se disponen unas pocas moléculas de H_2O unidas por fuerzas electrostáticas. Estas moléculas constituyen la esfera de hidratación primaria y están, a su vez, unidas aunque más débilmente a otras moléculas que constituyen la esfera de hidratación secundaria.

abandonar el K(g) la mezcla fundida (una consecuencia del principio de Le Châtelier). El Na(g) presente en el K(g) se elimina condensando el vapor y llevando a cabo la destilación fraccionada de los metales líquidos. El Rb y el Cs pueden obtenerse de modo similar, con el metal Ca como agente reductor.

Como el sodio es tan reactivo, su aplicación más importante es como agente reductor, por ejemplo, para obtener metales como titanio, circonio y hafnio.

▶ El símbolo $\xrightarrow{\Delta}$ se introdujo en el Capítulo 4 (Sección 4.3) para indicar que una reacción se lleva a cabo a temperatura elevada.

$$TiCl_4 + 4\,Na \xrightarrow{\Delta} Ti + 4\,NaCl$$

Otra aplicación del sodio metálico es como intercambiador de calor en reactores nucleares. El sodio líquido es especialmente adecuado para este fin porque tiene un punto de fusión bajo, un punto de ebullición alto y una presión de vapor baja. Además su conductividad térmica y calor específico son más altos que los de la mayor parte de los metales líquidos. Finalmente, su densidad y viscosidad bajas facilitan su bombeo. El sodio también se utiliza en las lámparas de vapor de sodio, muy empleadas para iluminación de exteriores. Como cada lámpara utiliza sólo unos pocos miligramos de Na, la cantidad total de sodio consumida en esta aplicación es bastante pequeña.

El litio metálico se utiliza como agente de aleación para producir aleaciones con aluminio y magnesio resistentes y de baja densidad. Estas aleaciones son muy importantes en la industria aeronáutica y aereoespacial. El litio está también encontrando utilidad creciente como ánodo de baterías, en parte debido a su facilidad para oxidarse y en parte porque una pequeña masa de litio produce un número grande de electrones. Sólo se necesitan consumir 6,94 g de Li (1 mol) para producir 1 mol de electrones. Las baterías de litio son especialmente útiles cuando se requiere una batería fiable y de gran duración, como en los marcapasos cardíacos.



▲ Imagen de Rayos X mostrando un marcapasos alimentado por una batería de litio.

Un nuevo tipo de baterías de litio recargables utilizadas en teléfonos móviles, cámaras y ordenadores portátiles son las denominadas pilas de iones litio. En estas baterías el ánodo es grafito con átomos de litio incorporados entre las capas de anillos C_6. Este ánodo Li_xC_6 tiene prácticamente el mismo potencial de electrodo del litio. La otra novedad de las pilas de iones litio es que los iones Li^+ transportan carga a través de un electrolito hasta un cátodo de Li_yCoO_2, donde se sitúan en posiciones intersticiales de la estructura cristalina. Simultáneamente, los electrones pasan del ánodo al cátodo a través de un circuito externo suministrando corriente al dispositivo que utiliza la batería. Estos procesos se invierten cuando la batería se recarga.

Compuestos del Grupo 1

La Figura 22.2 introduce un esquema muy útil para resumir la química de sus reacciones. Aunque trata de los compuestos de sodio estudiados en esta sección, se pueden construir diagramas similares para otros elementos. En estos diagramas se resalta un compuesto de importancia central (el NaCl en la Figura 22.2) y se muestra cómo pueden obtenerse otros compuestos a partir de él. Algunas de estas transformaciones tienen lugar en una sola etapa, como la reacción del NaCl con H_2SO_4 para formar Na_2SO_4 (examinada más adelante). Otras transformaciones implican dos o más reacciones consecutivas, como por ejemplo, la obtención del silicato de sodio, Na_2SiO_3. Los reactivos principales necesarios para estas transformaciones se escriben al lado de la flecha (⟶). Si se necesita calentar una mezcla de reacción, se advierte de ello mediante el símbolo Δ. En las reacciones pueden obtenerse también subproductos que no están indicados en el diagrama.

EJEMPLO 22.1

Escritura de ecuaciones químicas a partir de un diagrama resumen de la química de reacciones. Proponga un método para sintetizar carbonato de sodio a partir de cloruro de sodio.

Solución

Consultemos la Figura 22.2 para encontrar un camino desde el NaCl hasta el Na_2CO_3. Un camino incluye las conversiones $NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 \longrightarrow Na_2S \longrightarrow Na_2CO_3$. Se indican otros reactivos necesarios, (H_2SO_4, C y $CaCO_3$). En el siguiente conjunto de ecuaciones debemos incluir, como siempre, otros productos de reacción (tales como HCl, CO y CaS).

Primero se produce $Na_2SO_4(s)$ a partir de NaCl(s) y ácido sulfúrico concentrado.

$$2\,NaCl(s) + H_2SO_4(aq\ concd) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(s) + 2\,HCl(g)$$

A continuación se reduce el Na_2SO_4 a Na_2S con carbono.

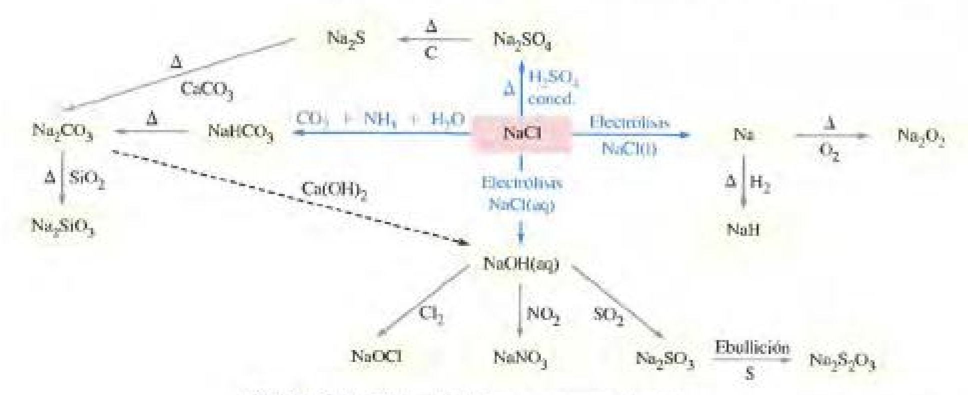
$$Na_2SO_4(s) + 4\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2S(s) + 4\,CO(g)$$

La etapa final es una reacción entre Na_2S y $CaCO_3$.

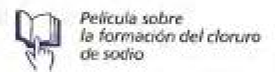
$$Na_2S(s) + CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaS(s) + Na_2CO_3(s)$$

Ejemplo práctico A: Proponga un método para sintetizar nitrato de sodio a a partir de cloruro de sodio.

Ejemplo práctico B: Proponga un método para sintetizar tiosulfato de sodio a a partir de cloruro de sodio.



▲ **FIGURA 22.2 Obtención de los compuestos de sodio**
Este es un método sencillo y habitual de resumir las reacciones de un compuesto. La mayor parte de estas reacciones se describen en esta sección. Algunos de estos compuestos pueden obtenerse por otros métodos. La transformación de Na_2CO_3 en NaOH (flecha discontinua) ya no tiene importancia comercial.

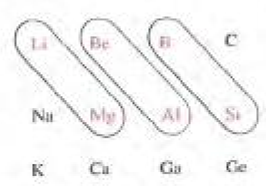


Haluros Todos los metales alcalinos reaccionan vigorosamente, a veces de modo explosivo, con los halógenos produciéndose haluros iónicos, los más importantes de ellos son el NaCl y el KCl. El cloruro de sodio o sal común es el compuesto más importante de sodio. De hecho, es el mineral más utilizado en la obtención de productos químicos. Si no aparece en la lista de productos químicos más importantes es porque se le considera una materia prima y no un producto manufacturado. La cantidad de cloruro de sodio utilizada anualmente en los Estados Unidos asciende a 50 millones de toneladas aproximadamente. La sal se utiliza para conservar carne y pescado, eliminar el hielo en las carreteras y regenerar las sustancias empleadas para ablandar agua. En la industria química, el NaCl es una fuente de muchos productos químicos como sodio metálico, gas cloro, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio.

El cloruro de potasio se obtiene de las salmueras naturales (disoluciones concentradas de sales) y tiene sus aplicaciones más importantes en fertilizantes de plantas, porque el potasio es un elemento esencial para el crecimiento de las plantas. El KCl también se utiliza como materia prima en la obtención de KOH, KNO_3 y otros compuestos de potasio importantes en la industria.

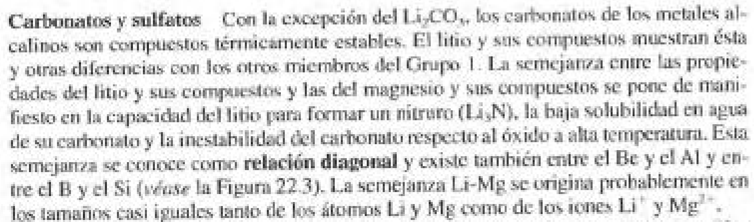


▲ Pilas de sal marina (cloruro de sodio) obtenidas por evaporación del agua del mar.



▲ FIGURA 22.3
Relaciones diagonales
Los dos elementos encerrados en cada círculo tienen muchas propiedades similares.

▶ El término *ceniza* significa producto obtenido por calcinación o combustión. Los primeros materiales alcalinos (especialmente el carbonato de potasio o *potasa*) se extraían de las cenizas de plantas quemadas. El primer procedimiento de obtención comercial de la *ceniza de sosa* fue el proceso Leblanc descrito en el Ejemplo 22.1.7



Carbonatos y sulfatos Con la excepción del Li_2CO_3, los carbonatos de los metales alcalinos son compuestos térmicamente estables. El litio y sus compuestos muestran ésta y otras diferencias con los otros miembros del Grupo 1. La semejanza entre las propiedades del litio y sus compuestos y las del magnesio y sus compuestos se pone de manifiesto en la capacidad del litio para formar un nitruro (Li_3N), la baja solubilidad en agua de su carbonato y la inestabilidad del carbonato respecto al óxido a alta temperatura. Esta semejanza se conoce como **relación diagonal** y existe también entre el Be y el Al y entre el B y el Si (*véase* la Figura 22.3). La semejanza Li-Mg se origina probablemente en los tamaños casi iguales tanto de los átomos Li y Mg como de los iones Li^+ y Mg^{2+}.

El *carbonato de litio* se utiliza en el tratamiento de las psicosis maníaco-depresivas. Una dosis diaria de 1-2 g de Li_2CO_3 mantiene un nivel de Li^+ de 1 milimol por litro en la sangre. Aparentemente este tratamiento influye en el equilibrio de Na^+ y K^+ y de Mg^{2+} y Ca^{2+} a través de las membranas celulares.

El *carbonato de sodio* (ceniza de sosa) se utiliza principalmente en la fabricación de vidrio. El Na_2CO_3 producido en los Estados Unidos actualmente procede, en su mayor parte, de fuentes naturales como el mineral *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot nH_2O$, que se encuentra en lagos secos en California y en inmensos depósitos en el oeste del estado norteamericano de Wyoming. En el pasado, el carbonato de sodio se obtenía, en su mayor parte, a partir de NaCl, $CaCO_3$ y NH_3, utilizando un proceso introducido por el químico belga Ernest Solvay en 1863.

El gran éxito del *proceso Solvay* con respecto al método de síntesis descrito en el Ejemplo 22.1 se debe a la utilización eficiente de algunas materias primas mediante reciclado. En la Figura 22.4 se muestra un esquema del proceso. La etapa clave implica la reacción entre el $NH_3(aq)$ y el $CO_2(g)$ en NaCl(aq) saturada. De los posibles compuestos iónicos susceptibles de precipitar de esta mezcla (NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ y NH_4HCO_3), el menos soluble es el $NaHCO_3$, *hidrógeno carbonato de sodio* (bicarbonato de sodio).

$$Na^+ + Cl^- + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4^+ + Cl^- \qquad (22.4)$$

El bicarbonato de sodio se puede aislar y vender o convertir en carbonato de sodio por calentamiento.

$$2\,NaHCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad (22.5)$$

Una característica digna de reseñar del proceso Solvay es que sólo implica reacciones sencillas de precipitación y ácido-base. Otra característica es la manera eficiente en que los materiales obtenidos en una etapa se reciclan o se utilizan en la etapa siguiente. El reciclado tiene sentido desde el punto de vista económico. Un proceso en el que se reciclan materiales minimiza la utilización de materias primas (cuya adquisición supone un gasto) y recorta la producción de productos secundarios (cuya eliminación supone un gasto). Así cuando se calienta la caliza ($CaCO_3$) para producir el reactivo CO_2, el otro producto de la reacción, CaO, también se utiliza. El CaO se transforma en $Ca(OH)_2$ que a su vez es utilizado para transformar el NH_4Cl (otro producto secundario) en $NH_3(g)$. El $NH_3(g)$ se recicla para producir sales amoniacales.

El proceso Solvay tiene sólo un último producto secundario, $CaCl_2$, para el que la demanda es muy limitada. Antes se utilizaba el $CaCl_2$ para derretir el hielo en carreteras en el invierno (*Véase* la Sección 14.8) y para controlar el polvo en carreteras sin pavimentar en el verano [gracias a la delicuescencia del $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (*Véase* la Sección 14.7)]. Sin embargo, la mayor parte del $CaCl_2$ se arrojaba en los lagos y arroyos locales (especialmente en el lago Onondaga, cerca de Solvay, estado americano de Nueva York), ocasionando un gran daño medioambiental en la zona. La normativa medioambiental no permite hacer más vertidos, y debido en parte a esta normativa, pero principalmente por motivos económicos, las fuentes naturales del carbonato de sodio han sustituido al proceso Solvay en los Estados Unidos. Sin embargo, el proceso todavía se utiliza mucho en otras partes del mundo.



▲ El mineral *trona*, procedente de Green River, estado de Wyoming, es actualmente la fuente principal de Na_2CO_3 en los Estados Unidos.

Salmuera $NaCl, H_2O$
Salmuera amoniacal
Amoníaco NH_3
$NaCl$ H_2O NH_3
Caliza $CaCO_3$
Calcinación
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
CO_2
Carbonatación
$Na^+ + Cl^- + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4^+ + Cl^-$
NH_3
H_2O
CaO
Filtro
NH_4Cl
Recuperación de amoníaco
$Ca(OH)_2 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$
Apagado
$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$
$Ca(OH)_2$
Producto $NaHCO_3$
Subproducto $CaCl_2$

▲ FIGURA 22.4 **Proceso Solvay para la obtención de $NaHCO_3$**
La secuencia de la reacción principal se señala por medio de flechas continuas y las reacciones de reciclado por medio de flechas discontinuas.

El *sulfato de sodio* se obtiene en parte de fuentes naturales, en parte mediante reacciones de neutralización y en parte mediante un proceso descubierto por Johann Rudolf Glauber en 1625.

▶ Frecuentemente se sustituyen las Ecuaciones (22.6) por la ecuación neta:
$H_2SO_4(aq\ concd) + 2\,NaCl(s) \longrightarrow Na_2SO_4(s) + 2\,HCl(g)$.

$$\begin{aligned} H_2SO_4(aq\ concd) + NaCl(s) &\xrightarrow{\Delta} NaHSO_4(s) + HCl(g) \\ NaHSO_4(s) + NaCl(s) &\xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(s) + HCl(g) \end{aligned} \qquad (22.6)$$

La estrategia de las reacciones (22.6) es la producción de un ácido *volátil* (HCl) por calentamiento de una de sus sales (NaCl) con otro ácido *no volátil* (H_2SO_4). Se pueden producir otros ácidos mediante reacciones similares. La principal aplicación del Na_2SO_4 es en la industria del papel. En el proceso de fabricación del papel basto denominado "kraft", la lignina no deseada se elimina de la madera mediante una disolución alcalina de Na_2S. El Na_2S se produce por reducción del Na_2SO_4 con carbono.

$$Na_2SO_4(s) + 4\,C(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2S(s) + 4\,CO(g)$$

Se requieren aproximadamente 49 kg de Na_2SO_4 por cada tonelada de papel producida.

Óxidos e hidróxidos Los metales alcalinos reaccionan rápidamente con el oxígeno para dar varios óxidos iónicos. En condiciones adecuadas, generalmente en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, puede obtenerse el óxido M_2O de todos los metales alcalinos. El Li reacciona con un exceso de oxígeno dando Li_2O y una pequeña cantidad de un *peróxido*, M_2O_2, en este caso, el peróxido de litio, Li_2O_2. El Na reacciona con un exceso de oxígeno dando en su mayor parte el peróxido, Na_2O_2, y una pequeña cantidad de Na_2O. El K, Rb y Cs reaccionan formándose los *superóxidos*, MO_2.

$[:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-}$ Ion óxido $[:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}:]^{2-}$ Ion peróxido $[:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{.}{O}}:]^{-}$ Ion superóxido

Los peróxidos contienen el ion O_2^{2-} y son bastante estables. El peróxido de sodio se utiliza como agente blanqueador y potente agente oxidante. El Li_2O_2 y el Na_2O_2 se uti-

lizan en dispositivos de emergencia para respirar en submarinos y naves espaciales, porque reaccionan con el dióxido de carbono para producir oxígeno.

$$2\,M_2O_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,M_2CO_3(s) + O_2(g) \qquad (M = Li, Na) \tag{22.7}$$

El KO_2, superóxido de potasio, también puede utilizarse para este fin. Los óxidos, peróxidos y superóxidos de los metales alcalinos reaccionan con agua formándose disoluciones básicas. La reacción del ion O^{2-} con agua es una reacción ácido-base que produce iones hidróxido. Los iones peróxido y superóxido reaccionan con agua según reacciones de oxidación-reducción que producen iones hidróxido y $O_2(g)$.

Los hidróxidos de los metales del Grupo 1 son bases fuertes porque se disocian liberando iones hidróxido en disolución acuosa. Como se vio en la Sección 21.8, el hidróxido de sodio se produce comercialmente por electrólisis del NaCl(aq). El Na^+(aq) no se modifica en la electrólisis, el Cl^-(aq) se oxida a $Cl_2(g)$ y el H_2O se reduce a $H_2(g)$. El KOH y el LiOH se obtienen de manera similar. Los hidróxidos de los metales alcalinos pueden también obtenerse por reacción de los metales del Grupo 1 con agua (Ecuación 22.1). Una importante aplicación de los hidróxidos alcalinos es en la fabricación de jabones y detergentes, como veremos a continuación.

TABLA 22.3 Abundancias de los elementos del grupo 2

	ppm*	Posición N.º
Be	2	51
Mg	27 640	6
Ca	46 600	5
Sr	384	15
Ba	390	14
Ra	Trazas	—

* Gramos por 1000 kg de corteza sólida.

Detergentes y jabones de metales alcalinos Un **detergente** es un agente de limpieza utilizado principalmente por su capacidad de emulsionar grasas. Aunque el término *detergente* incluye los jabones ordinarios, se utiliza principalmente para referirse a algunos productos sintéticos como el sulfato laurílico de sodio, cuya obtención incluye las siguientes transformaciones.

$$\underset{\text{alcohol laurílico}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{hidrógeno sulfato laurílico}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3H} \longrightarrow \underset{\text{sulfato laurílico de sodio}}{CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3^-\,Na^+}$$

Un **jabón** es un tipo específico de detergente constituido por una sal de un hidróxido metálico y un ácido graso. Un ejemplo es el jabón de sodio del ácido palmítico que podemos representar como el producto de la reacción entre el ácido palmítico y el NaOH.

$$\underset{\text{ácido palmítico}}{CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H} + Na^+ + OH^- \longrightarrow \underset{\substack{\text{palmitato de sodio}\\ \text{(un jabón)}}}{CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-\,Na^+} + H_2O \tag{22.8}$$



Modelos del palmitato de sodio y el estearato de litio

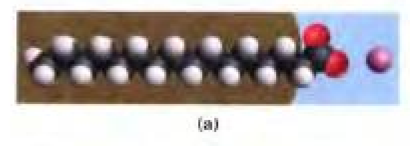
La Figura 22.5 ilustra la acción detergente del palmitato de sodio, un típico jabón. Los jabones de sodio son los jabones ordinarios de pastilla dura. Los jabones de potasio tienen puntos de fusión bajos y son jabones blandos. El estearato de litio, un jabón no utilizado con fines domésticos, espesa los aceites transformándolos en grasas. Estas grasas tienen excelentes propiedades como lubricantes y repelentes del agua tanto a alta como a baja temperatura. Estas grasas permanecen en contacto con partes móviles metálicas en condiciones tales que el aceite por sí sólo se escaparía.

22.2 Grupo 2. Metales alcalinotérreos

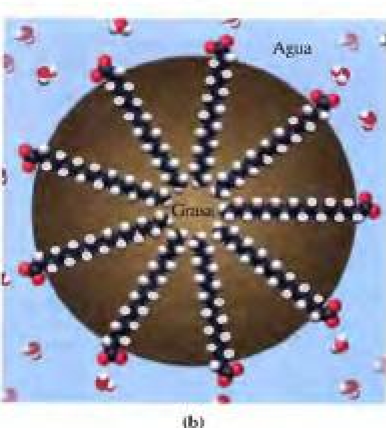
En su conjunto, los elementos del Grupo 2 son tan frecuentes como los del Grupo 1. La Tabla 22.3 muestra que el calcio y el magnesio son especialmente abundantes. Incluso el berilio, el miembro del Grupo 2 menos abundante, es accesible porque aparece en los depósitos del mineral *berilo*, $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Los otros elementos del Grupo 2 suelen presentarse en forma de carbonatos, sulfatos y silicatos. El radio, como el francio, su vecino del Grupo 1, es un elemento radiactivo que aparece sólo como trazas. El radio es más interesante por sus propiedades radiactivas que por su semejanza química con otros elementos del Grupo 2.



▲ Cristal de esmeralda, basado en el mineral *berilo*, formado en una matriz de calcita.



(a)



(b)

Animación sobre las moléculas de surfactante

▶ FIGURA 22.5
Estructura de una molécula de jabón y su acción limpiadora
(a) La molécula de palmitato de sodio tiene una parte no polar larga introducida en una gotita de grasa y una cabeza polar orientada hacia el medio acuoso.
(b) Las interacciones electrostáticas entre las cabezas polares y las moléculas de agua hacen que la gotita de grasa se emulsione o solubilice.

Los óxidos e hidróxidos de los metales del Grupo 2, aunque sólo sean un poco solubles en agua, son básicos o alcalinos. Antiguamente se denominaba "tierras" a las sustancias insolubles que no se descomponían al calentarse. Este es el origen de la denominación del Grupo 2: **metales alcalinotérreos**.

Los metales más pesados del Grupo 2, Ca, Sr, Ba y Ra, son desde el punto de vista químico (por ejemplo, en cuanto a su capacidad para reaccionar con el agua y los ácidos formando compuestos iónicos) casi tan activos como los metales del Grupo 1. En cuanto a algunas propiedades físicas (por ejemplo, densidad, dureza y punto de fusión) todos los elementos del Grupo 2 son metales más típicos que los elementos del Grupo 1, como puede verse comparando los datos de las Tablas 22.2 y 22.4.

La Tabla 22.4 indica que las propiedades físicas del berilio no se corresponden con las de los otros elementos del Grupo 2. Por ejemplo, tiene un punto de fusión más alto y una dureza mucho mayor. Sus propiedades químicas también son muy distintas. Por ejemplo:

- El Be es bastante inerte respecto del aire y el agua.
- El BeO no reacciona con el agua, mientras que los otros óxidos MO forman $M(OH)_2$.
- El Be y el BeO se disuelven en disoluciones muy básicas formándose el ion BeO_2^{2-}.
- El $BeCl_2$ y BeF_2 son malos conductores de la electricidad en estado fundido; son sustancias covalentes.

Se entiende mejor el comportamiento químico del berilio si se piensa en el pequeño tamaño y gran energía de ionización de sus átomos. El berilio tiene tendencia limitada a formar el ion Be^{2+}; de hecho, en sus compuestos predomina la capacidad de formar enlaces covalentes. Por ejemplo, el BeO es un óxido *ácido*, aunque los óxidos metálicos no suelen ser ácidos mientras que suelen serlo los óxidos *no metálicos*. Este comportamiento es una consecuencia del pequeño tamaño de los iones del berilio y la carga iónica relativamente alta de 2+. En los compuestos covalentes, los átomos de Be

TABLA 22.4 Propiedades de los metales del Grupo 2 (alcalinotérreos)

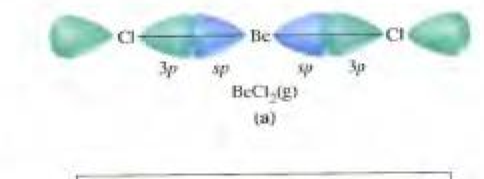
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Número atómico	4	12	20	38	56
Radio atómico (metálico), pm	111	160	197	215	222
Radio iónico (M^{2+}), pm	27	72	100	113	136
Electronegatividad	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	899,4	737,7	589,7	549,5	502,8
Potencial de electrodo $E°$, V[a]	−1,85	−2,356	−2,84	−2,89	−2,92
Punto de fusión, °C	1278	648,8	839	769	729
Punto de ebullición, °C	2970[b]	1090	1483,6	1383,9	1637
Densidad, g/cm^3 a 20 °C	1,85	1,74	1,55	2,54	3,60
Dureza[c]	~5	2,0	1,5	1,8	~2
Conductividad eléctrica[c]	39,7	35,6	40,6	6,90	3,20
Color de la llama	Incolora	Incolora	Rojo-anaranjado	Escarlata	Verde

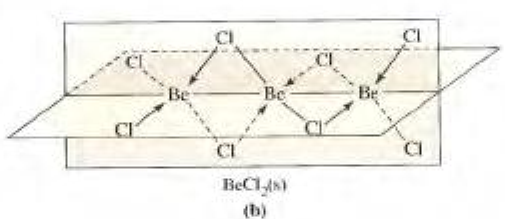
[a] Para la reducción $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$.
[b] Punto de ebullición a la presión de 5 mmHg.
[c] Véanse las notas al pie de la Tabla 22.2.

parece que utilizan orbitales híbridos, orbitales *sp* en $BeCl_2(g)$ y orbitales sp^3 en $BeCl_2(s)$ (Figura 22.6).

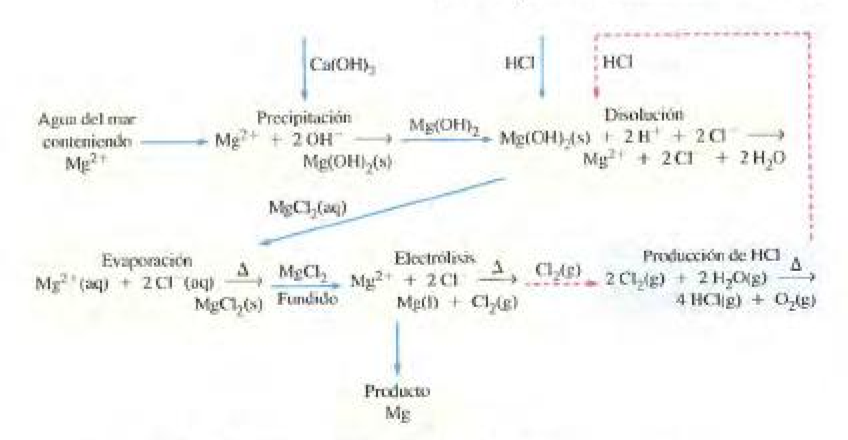
Producción y aplicaciones de los metales alcalinotérreos

El mejor método para obtener metales del Grupo 2 (excepto el Mg) es reduciendo sus sales con otros metales activos. El berilo es la fuente natural de los compuestos de berilio. El mineral se procesa para obtener BeF_2, que se reduce con Mg. El metal berilio encuentra aplicación como agente de aleaciones ligeras cuando se precisa un material de bajo peso. Como es capaz de soportar la fatiga metálica, una aleación de cobre con aproximadamente el 2 por ciento de Be se utiliza para muelles, clips y contactos eléctricos. El átomo de Be no absorbe fácilmente rayos X o neutrones y por ello se utiliza el berilio para hacer ventanas de tubos de rayos X y algunos componentes de reactores nucleares. Las aplicaciones del berilio y sus compuestos están limitadas por su toxicidad. Además se sospecha que son carcinógenos incluso a niveles tan bajos en el aire como 0,002 ppm.





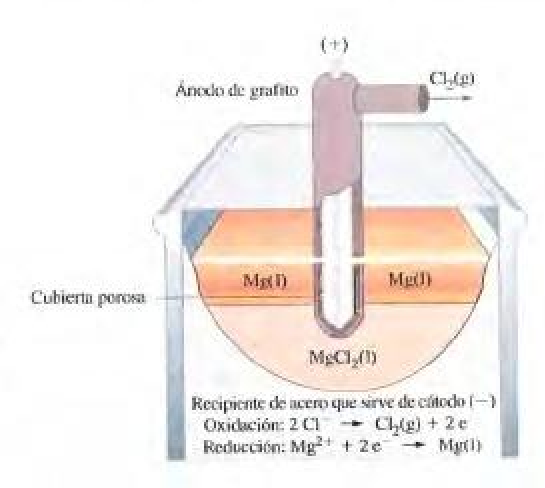
▶ **FIGURA 22.6**
Enlaces covalentes en el $BeCl_2$
(a) En el $BeCl_2$ gaseoso existen moléculas discretas con el esquema de enlace mostrado aquí. **(b)** En el $BeCl_2$ sólido hay dos átomos de Cl unidos a un átomo de Be por enlaces covalentes normales. Los otros dos átomos de Cl están unidos por enlaces covalentes coordinados (indicados mediante flechas), utilizando los pares de electrones solitarios de los átomos de Cl. Estos dos tipos de enlaces son indistinguibles una vez formados. Las unidades $BeCl_2$ se unen constituyendo largas cadenas de moléculas poliméricas $(BeCl_2)_n$.



▲ **FIGURA 22.7 Proceso Dow para la obtención de Mg**
La secuencia de la reacción principal se señala por medio de flechas continuas y el reciclado del $Cl_2(g)$ por medio de flechas discontinuas.

El calcio, estroncio y bario se obtienen reduciendo sus óxidos con aluminio; el Ca y el Sr también pueden obtenerse por electrólisis de sus cloruros fundidos. El calcio metálico se utiliza principalmente como agente reductor para obtener a partir de sus óxidos o fluoruros otros metales como el U, Pu y la mayor parte de los lantánidos. El estroncio y el bario tienen alguna aplicación en aleaciones, pero algunos de sus compuestos (que veremos más adelante) son bastante importantes. Algunas sales de Sr y Ba proporcionan colores de gran viveza para fuegos artificiales.

El magnesio metálico se obtiene por electrólisis del cloruro fundido en el *proceso Dow*. En la Figura 22.7 se muestra un esquema de este proceso y en la Figura 22.8 se representa la electrólisis de $MgCl_2(l)$. Al igual que el proceso Solvay para fabricar $NaHCO_3$, el proceso Dow hace uso de transformaciones químicas sencillas y del reciclado.



► **FIGURA 22.8**
Electrólisis del $MgCl_2$ fundido
El electrolito es una mezcla fundida de NaCl, $CaCl_2$ y $MgCl_2$. Esta mezcla tiene un punto de fusión bajo y una conductividad eléctrica mayor que la del $MgCl_2$ por sí solo; si se controla el voltaje cuidadosamente, sólo se reduce el Mg^{2+} en la electrólisis.

La fuente del magnesio es el agua del mar o las salmueras naturales. La abundancia de Mg^{2+} en el agua del mar es aproximadamente de 1350 mg/L. La primera etapa del proceso Dow es la precipitación de $Mg(OH)_2$ con cal apagada [$Ca(OH)_2$] como fuente de OH^-. La cal apagada se forma por reacción entre la cal viva (CaO) y el agua. El precipitado de $Mg(OH)_2$ se lava, se filtra y se disuelve en HCl(aq). El $MgCl_2$(aq) concentrado resultante se seca por evaporación, se funde y se somete a electrólisis, proporcionando Mg metálico puro y Cl_2(g). El Cl_2(g) se convierte en HCl que se recicla.

▶ En el Ejemplo 19.6 se demostró que esta precipitación es completa.

El magnesio tiene una densidad más baja que cualquier otro metal utilizado para estructuras. Los objetos ligeros tales como partes de aeronaves se fabrican con aleaciones de magnesio con aluminio y otros metales. El magnesio es un buen agente reductor y se utiliza en varios procesos metalúrgicos, tales como la producción de berilio ya mencionada. La facilidad con la que se oxida el magnesio es también el motivo de su utilización en la protección anódica contra la corrosión (Sección 21.6). La aplicación más espectacular del magnesio puede que sean los fuegos artificiales.

Compuestos del Grupo 2

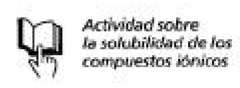
Los compuestos de los elementos del Grupo 2 tienen propiedades distintas de las de los compuestos del Grupo 1. En algunos casos esta diferencia puede atribuirse al menor tamaño y a la mayor carga de los cationes del Grupo 2. Por ejemplo, la energía de red del $Mg(OH)_2$ es aproximadamente -3000 kJ mol^{-1} mientras que la del NaOH es de aproximadamente -900 kJ mol^{-1}. Esta diferencia en la energía de red ayuda a explicar la buena solubilidad del NaOH en agua, obteniéndose disoluciones de hasta 20 M, y la escasa solubilidad del $Mg(OH)_2$, con $K_{sp} = 1{,}8 \times 10^{-11}$. Los hidróxidos más pesados del Grupo 2 son algo más solubles que el $Mg(OH)_2$. Otros compuestos de alcalinotérreos que sólo son un poco solubles son los carbonatos, fluoruros y óxidos. Otra característica común de los compuestos de alcalinotérreos es la formación de *hidratos*. Los hidratos típicos son $MX_2 \cdot 6H_2O$ (donde M = Mg, Ca o Sr y X = Cl o Br). Como ya se ha indicado, los compuestos del berilio son bastante distintos de los compuestos de otros elementos del Grupo 2.

Haluros Los metales del Grupo 2 reaccionan directamente con los halógenos para formar haluros. Con la excepción de los del berilio, estos haluros son prácticamente iónicos.

$$M + X_2 \longrightarrow MX_2 \qquad (22.9)$$

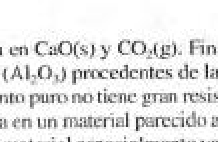
(M = metal del grupo 2 y X = F, Cl, Br o I)

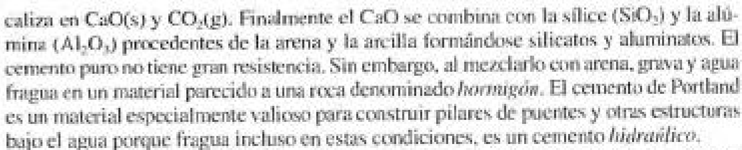
Los haluros tienen diversas aplicaciones. Por ejemplo, el $MgCl_2$, además de utilizarse para obtener el magnesio metálico, se utiliza para proteger la madera del fuego, en cementos especiales, en cerámicas, para tratar tejidos y como sal refrigerante.



Carbonatos y sulfatos Los carbonatos del Grupo 2 y los sulfatos de Ca, Sr y Ba son insolubles en agua. Debido a ello, estos compuestos son los minerales más importantes de los metales del Grupo 2. El más conocido es el $CaCO_3$, componente principal de la roca *caliza*. Si una caliza contiene más del 5 por ciento de $MgCO_3$, se la suele denominar caliza dolomítica o *dolomita*. También pueden encontrarse en la caliza, arcilla, arena o cuarzo. La principal aplicación de la caliza (aproximadamente el 70 por ciento) es como material de construcción. Otras aplicaciones son como fundente en procesos metalúrgicos, como fuente de cal viva y cal apagada y como materia prima del vidrio. Un *fundente* metalúrgico es un material que se combina con las impurezas durante la producción de un metal y las elimina al formarse un líquido que fluye fácilmente denominado *escoria fusible* (*véase* la Sección 24.3).

El *cemento Portland*, otro producto importante de la caliza, es una mezcla compleja de silicatos y aluminatos de calcio. Se produce en largos hornos rotatorios en los que se calientan hasta temperatura cada vez más altas las mezclas de caliza, arcilla y arena mientras que se inclina lentamente el horno. Primero se elimina la humedad y después el agua unida químicamente. Este proceso va seguido por la descomposición (calcinación) de la





▲ La descomposición (calcinación) de la caliza se lleva a cabo en un horno rotatorio alargado, ya sea para producir cal viva, CaO, o cemento Portland.

caliza en $CaO(s)$ y $CO_2(g)$. Finalmente el CaO se combina con la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3) procedentes de la arena y la arcilla formándose silicatos y aluminatos. El cemento puro no tiene gran resistencia. Sin embargo, al mezclarlo con arena, grava y agua fragua en un material parecido a una roca denominado *hormigón*. El cemento de Portland es un material especialmente valioso para construir pilares de puentes y otras estructuras bajo el agua porque fragua incluso en estas condiciones, es un cemento *hidraúlico*.

El $CaCO_3$ blanco puro se utiliza en muchos productos. Por ejemplo, en la fabricación de papel para proporcionarle brillo, opacidad, suavidad y capacidad de absorber bien la tinta. Es especialmente adecuado en los nuevos procesos de fabricación de papel no ácido (alcalino) que puede resistir más de 300 años. El $CaCO_3$ se utiliza como material de relleno en plásticos, caucho, baldosas, masillas y adhesivos, así como en alimentos y cosméticos. También se utiliza como antiácido y como suplemento en la dieta para prevenir la osteoporosis, una enfermedad en la que los huesos se hacen porosos, frágiles, rompiéndose fácilmente.

Hacen falta tres etapas para obtener $CaCO_3$ puro a partir de la caliza: (1) descomposición térmica de la caliza **(calcinación)**, (2) reacción del CaO con el agua (apagado) y (3) conversión de una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2(s)$ en precipitado de $CaCO_3$(carbonatación).

Calcinación: $$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad (22.10)$$

Apagado: $$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \quad (22.11)$$

Carbonatación: $$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \xrightarrow{aq} CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad (22.12)$$

La caliza ($CaCO_3$) también es responsable de las bellas formaciones naturales que se encuentran en las cuevas de terrenos calizos. El agua de lluvia es un poco ácida debido al $CO_2(g)$ disuelto y es fundamentalmente una disolución de ácido carbónico, H_2CO_3.

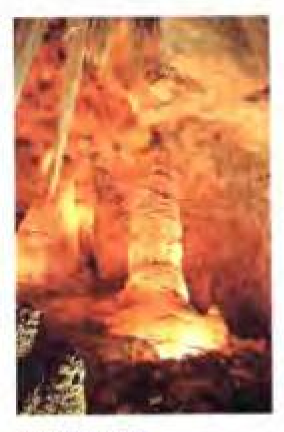
$$CO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1} = 4.4 \times 10^{-7} \quad (22.13)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11} \quad (22.14)$$

Aunque los carbonatos no son muy solubles en agua, se disuelven fácilmente en disoluciones ácidas, debido a su carácter básico. Cuando las aguas superficiales un poco ácidas penetran por los huecos de las rocas calizas, el $CaCO_3$ insoluble se convierte en $Ca(HCO_3)_2$, que es soluble.

$$CaCO_3(s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2(aq) \qquad K_{eq} = 2.6 \times 10^{-5} \quad (22.15)$$

Con el tiempo esta acción disolvente puede ocasionar una gran cavidad en la roca caliza, una cueva caliza. Sin embargo, la reacción (22.15) es reversible y la evaporación de la disolución hace que se pierda agua y CO_2 y que el $Ca(HCO_3)_2(aq)$ se convierta otra vez en $CaCO_3(s)$. Este proceso ocurre muy lentamente, pero a lo largo de un período de muchos años, al gotear el $Ca(HCO_3)_2(aq)$ desde el techo de la cueva, el $CaCO_3(s)$ permanece en depósitos con forma de carámbanos denominados **estalactitas**. Parte de la disolución que gotea alcanza el suelo sin descomponerse y se forman depósitos de caliza sobre el suelo en formaciones denominadas **estalagmitas**. Con el tiempo, algunas estalactitas y estalagmitas crecen simultáneamente formándose columnas de caliza (Figura 22.9).



▲ **FIGURA 22.9**
Estalactitas y estalagmitas en las cuevas de Carlsbad, New Mexico, Estados Unidos

Otra característica importante de los carbonatos de metales del Grupo 2 (MCO_3) que ya se ha indicado para el $CaCO_3(s)$ es su descomposición a temperaturas altas.

$$MCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} MO(s) + CO_2(g) \quad (22.16)$$

Este es el principal método de obtención de los óxidos de metales del Grupo 2. Con la excepción del Li_2CO_3, los carbonatos de metales alcalinos no muestran esta inestabilidad térmica. Así en el proceso Solvay (Sección 22.1), al calentar el $NaHCO_3$ se produce carbonato de sodio, Na_2CO_3, pero la descomposición no continúa.



▲ Objetos de yeso cocido y moldes utilizados para hacerlos.

Otro importante mineral que contiene calcio es el *yeso*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Anualmente se consumen 50 millones de toneladas de yeso en los Estados Unidos. Aproximadamente la mitad de esta cantidad se transforma en el *hemihidrato* ($\frac{1}{2}$-hidrato), denominado **yeso cocido o yeso mate**.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}H_2O(s) + \tfrac{3}{2}\,H_2O(g) \qquad (22.17)$$

Al mezclarse con agua, el yeso cocido se transforma de nuevo en el yeso ordinario. Como se expande al fraguar, las mezclas de yeso cocido y agua son útiles para hacer moldes de un objeto reteniendo sus detalles. El yeso cocido se utiliza mucho en joyería y en trabajos dentales. Sin embargo, la aplicación más importante es para obtener paneles con los que se recubren paredes interiores y tabiques en la construcción de edificios.

El sulfato de bario ha tenido aplicaciones importantes en la obtención de imágenes en medicina porque el bario es opaco a los rayos X. Aunque el ion bario es tóxico, el compuesto $BaSO_4$ es muy insoluble y se puede utilizar sin riesgos para proteger el estómago o el tracto gastrointestinal superior con una "papilla de bario" y el tracto inferior con un "enema de bario."

Óxidos e hidróxidos Con la excepción del berilio, los óxidos e hidróxidos de metales del Grupo 2 son todos básicos. Aunque no es muy soluble en agua, el hidróxido de calcio es la base fuerte comercial más barata y tiene múltiples aplicaciones, como en los procesos Solvay y Dow.

El término *cal* resulta familiar pero quizás no sepa que puede referirse a distintos compuestos. El CaO se llama **cal viva** y se produce por calcinación de la caliza (reacción 22.10). Esta reacción es reversible y a temperatura ambiente tiene lugar casi exclusivamente la reacción inversa. Por ello, debe utilizarse una temperatura alta para calcinar el $CaCO_3$ y debe extraerse de forma continua el $CO_2(g)$ obtenido en el horno donde se lleva a cabo la reacción. Entre las muchas aplicaciones de la cal viva, CaO, están el tratamiento de aguas y la eliminación del $SO_2(g)$ en los gases de las chimeneas de las centrales térmicas.

El $Ca(OH)_2$ se llama **cal apagada** porque se forma por la acción del agua sobre el CaO (reacción 22.11). La mezcla de cal apagada, arena y agua es el conocido mortero utilizado para unir ladrillos. Primero los ladrillos absorben el exceso de agua que se pierde a continuación por evaporación. El mortero fragua definitivamente cuando el $CO_2(g)$ del aire reacciona con el $Ca(OH)_2(s)$ formándose $CaCO_3(s)$. La forma final del mortero es una mezcla compleja de carbonato de calcio hidratado y silicato (procedente de la arena).

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(g) \qquad (22.18)$$

Esta es una reacción general para los hidróxidos del Grupo 2. Los conservadores de obras de arte utilizan esta misma reacción para proteger los objetos. Por ejemplo, los frescos (pinturas murales disueltas en yeso) resquebrajados se rocían con una disolución acuosa de $Ba(NO_3)_2$. Una vez que la disolución ha tenido tiempo suficiente para rellenar las pequeñas grietas y huecos, se aplica sobre la superficie del fresco una disolución acuosa de amoníaco. El amoníaco eleva el pH de la disolución, formándose $Ba(OH)_2$. Al evaporarse el exceso de agua, el dióxido de carbono del aire reacciona con hidróxido de bario produciéndose carbonato de bario insoluble que cementa y fortalece el fresco resquebrajado sin dañar sus delicados colores.

22.3 Iones en las aguas naturales. Aguas duras

El agua de lluvia no es agua químicamente pura. Contiene gases atmosféricos disueltos y al alcanzar el suelo, disuelve algunos componentes de la tierra y las rocas. Puede tomar cantidades variables de sustancias disueltas desde unas pocas ppm hasta quizás 1000 ppm. Si el agua contiene iones capaces de proporcionar cantidades importantes de un precipitado se dice que el agua es *dura*.



▲ Gruesos depósitos de cal dentro de la tubería de una vivienda.

Hay dos tipos de dureza del agua: dureza temporal y dureza permanente. El **agua con dureza temporal** contiene el ion bicarbonato, HCO_3^-. Cuando se calienta el agua que contiene HCO_3^-(aq), el ion bicarbonato se descompone rápidamente dando CO_3^{2-}, CO_2 y agua. El CO_3^{2-} reacciona con cationes multivalentes del agua formándose una mezcla de precipitados de $CaCO_3$, $MgCO_3$ y óxidos denominada *incrustación de las calderas*. La principal reacción que tiene lugar es la inversa de la reacción (22.15).

La formación de incrustaciones en las calderas puede ser un problema muy importante en las plantas que generan energía eléctrica mediante vapor y en las calderas productoras de vapor de otros procesos. Las incrustaciones reducen al eficiencia de los calentadores de agua y puede llegar a causar un sobrecalentamiento de la caldera, e incluso a provocar su explosión. En nuestros hogares, estas incrustaciones se observan en el interior de las cacerolas empleadas para hervir agua, pudiendo eliminarse si se pone vinagre (ácido acético) en la cacerola y se calienta.

El agua con dureza temporal puede ablandarse en una planta de tratamiento de aguas añadiendo la base cal apagada [$Ca(OH)_2$] y filtrando el carbonato metálico precipitado. El OH^- reacciona con el ion bicarbonato produciéndose agua y el ión carbonato. El ion carbonato reacciona con los iones M^{2+}, como el Ca^{2+}, precipitando un carbonato metálico.

$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + M^{2+}(aq) \longrightarrow MCO_3(s)$$



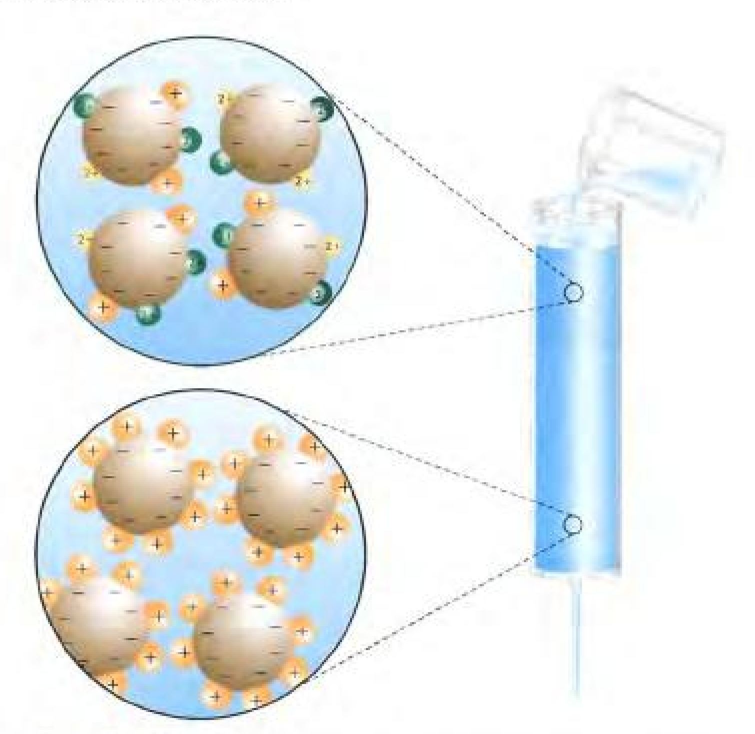
▲ Si se añade un jabón de sodio a agua blanda (destilada) (*izquierda*) aparece espuma y el agua se mantiene clara; si el mismo jabón se añade a agua dura (*derecha*), no aparece espuma y el agua se enturbia debido a que los iones Ca^{2+} del agua dura forman un jabón insoluble de calcio.

El **agua con dureza permanente** contiene concentraciones importantes de aniones distintos del HCO_3^-, como el SO_4^{2-}. Si se añade Na_2CO_3 (sosa de lavar) al agua con dureza permanente, ésta se ablanda al precipitar los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} en forma de carbonatos, quedando una disolución acuosa con Na^+(aq). Al bañarse o ducharse con agua dura se experimenta un efecto molesto. El agua que contiene iones Ca^{2+} o Mg^{2+} forma un precipitado con el jabón. Esto hace que aparezca el denominado cerco de las bañeras, que es una mezcla de jabones insolubles de calcio y magnesio, como el palmitato de magnesio [*véase* en la Ecuación (22.8) la estructura del palmitato de sodio, un jabón soluble]. La formación de estos precipitados también dificulta que hagan espuma otros jabones o champús.

Intercambio iónico Una de las mejores maneras de ablandar el agua es mediante **intercambio iónico**, un proceso en el que se intercambian los iones no deseados del agua dura, normalmente Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{3+}, por otros iones que no dan problemas como el Na^+. El intercambio iónico tiene lugar cuando el agua dura pasa a través de una columna o lecho que contiene un material intercambiador iónico. Este material puede ser un polímero natural poroso de silicoaluminato de sodio denominado *zeolita*, o un material sintético resinoso. Estos materiales poliméricos se ionizan dando dos tipos de iones: *iones fijos* que permanecen unidos a la superficie del polímero e iones libres o móviles, denominados *contraiones*. Los contraiones son los que intercambian posiciones con los iones no deseados cuando la muestra de agua dura pasa a través de la resina o zeolita.

La Figura 22.10 muestra una resina con iones fijos R^- de carga negativa y contraiones de carga positiva. Inicialmente los contraiones en el lecho de la resina son de Na^+. Cuando el agua dura pasa a través del lecho, los iones de carga más alta Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{3+} desplazan al Na^+ y se convierten en contraiones. Para regenerar las resinas intercambiadoras de iones se utiliza NaCl(aq) concentrado. Cuando la concentración de Na^+ es muy alta, el ion es capaz de desplazar del lecho a los cationes multivalentes restableciéndose el estado inicial del medio intercambiador de iones. El material intercambiador de iones tiene un tiempo de vida ilimitado.

El único material consumido al ablandar el agua mediante intercambio iónico es el NaCl necesario para regenerar el medio intercambiador de iones. Este método de ablandar el agua tiene la desventaja que el agua tratada tiene una concentración alta de Na^+ y no es adecuada para ser bebida por una persona con una dieta baja en sodio.



▲ **FIGURA 22.10 Intercambio iónico**
La resina mostrada es una resina intercambiadora de cationes. Cationes de valencia múltiple (verde, Fe^{3+}; amarillo, Ca^{2+}) se intercambian por Na^{+} (naranja) en la parte superior de la columna de resina. Cuando el agua alcanza la base de la columna, ya se han eliminado los iones de valencia múltiple y sólo quedan los iones Na^{+} como contraiones. El intercambio puede representarse como $2\ NaR + M^{2+} \rightleftharpoons MR_2 + 2\ Na^{+}$. La reacción tiene lugar en sentido directo cuando el agua se ablanda. Como es de esperar por el principio de Le Châtelier, la reacción inversa está favorecida en presencia de NaCl(aq) concentrado y la resina se recarga.

Los intercambiadores de iones pueden ser utilizados para preparar el **agua desionizada**, que se encuentra habitualmente en los laboratorios de química. El agua desionizada se utiliza en los laboratorios porque los iones presentes en el agua ordinaria del grifo pueden interferir en las reacciones químicas (por ejemplo formando precipitados o catalizando reacciones). El agua desionizada se prepara reemplazando primero los cationes de una muestra de agua con H^{+} y pasando después este agua a través de una segunda columna intercambiadora de iones que intercambia todos los *aniones* presentes por OH^{-}. Los iones H^{+} y OH^{-} se combinan formándose H_2O y el agua resultante está prácticamente libre de todos los iones.

EJEMPLO 22.2

Determinación de la dureza del agua por intercambio iónico. Se pasa una muestra de agua dura de 25,00 mL a través de una columna de intercambio iónico de forma ácida, HR. El agua que sale de la columna requiere para su valoración 7,59 mL de NaOH 0,0133 M. ¿Cuál es la dureza del agua, expresada como partes por millón de Ca^{2+}?

Solución

Primero suponemos que el único catión presente es el Ca^{2+} y que la reacción de intercambio iónico es

$$Ca^{2+} + 2\,HR \longrightarrow Ca_2R + 2\,H^+$$

A continuación utilizamos los datos de la valoración para calcular el número de milimoles de H^+ que deben reemplazarse por Ca^{2+}. La reacción de neutralización es simplemente $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$.

? mmol H^+ =

$$7{,}59\text{ mL} \times \frac{0{,}0133\text{ mmol NaOH}}{1\text{ mL}} \times \frac{1\text{ mmol OH}^-}{1\text{ mmol NaOH}} \times \frac{1\text{ mmol H}^+}{1\text{ mmol OH}^-} = 0{,}101\text{ mmol H}^+$$

Ahora se determina la masa de Ca^{2+} que hay en la muestra de agua de 25,00 mL. En esta conversión se debe tener en cuenta que se liberan en el agua *dos* iones H^+ por cada ion Ca^{2+} retenido por la resina de intercambio iónico.

$$?\text{ mg Ca}^{2+} = 0{,}101\text{ mmol H}^+ \times \frac{1\text{ mmol Ca}^{2+}}{2\text{ mmol H}^+} \times \frac{40{,}08\text{ mgCa}^{2+}}{1\text{ mmol Ca}^{2+}} = 2{,}02\text{ mg Ca}^{2+}$$

La masa de 25,00 mL de agua dura es 25,0 g o 25×10^3 mg. El número de miligramos de Ca^{2+} que hay en $1{,}00 \times 10^6$ mg de H_2O es la concentración de Ca^{2+} expresada en partes por millón.

$$\text{ppm Ca}^{2+} = 1{,}00 \times 10^6\text{ mg H}_2\text{O} \times \frac{2{,}02\text{ mg Ca}^{2+}}{25\,000\text{ mg H}_2\text{O}} = 80{,}8$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál era el pH de la muestra de 25,00 mL de agua del Ejemplo 22.2 al salir de la columna de intercambio iónico *antes* de ser valorada con NaOH(aq)?

Ejemplo práctico B: Una muestra de agua con una dureza de 185 ppm de Ca^{2+} se pasa a través de una resina de intercambio iónico y se sustituye el por Na^+. ¿Cuál es el valor de $[Na^+]$ en la muestra de agua?

22.4 Metales del Grupo 13. Aluminio, galio, indio y talio

El aluminio, galio, indio y talio son metálicos en apariencia, en sus propiedades físicas y en gran parte de su comportamiento químico. Por otra parte el boro, el primer elemento del Grupo 13, es un no metal que será estudiado en el Capítulo 23. En la Tabla 22.5 se dan algunas propiedades de los metales del Grupo 13.

TABLA 22.5 Propiedades de los metales del Grupo 13

	Al	Ga	In	Tl
Número atómico	13	31	49	81
Radio atómico (metálico), pm	143	122	163	170
Radio iónico (M^{3+}), pm	53	62	79	88
Electronegatividad	1,5	1,6	1,7	1,8
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	577,6	578,8	558,3	589,3
Potencial de electrodo $E°$, V[a]	−1,676	−0,56	−0,34	+0,72
Punto de fusión, °C	660,37	29,78	156,17	303,55
Punto de ebullición, °C	2467	2403	2080	1457
Densidad, g/cm³ a 20 °C	2,698	5,907	7,310	11,85
Dureza[b]	2,75	1,5	1,2	1,25
Conductividad eléctrica[b]	59,7	9,1	19,0	8,82

[a] Para la reducción $M^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow M(s)$.

[b] *Véanse* las notas al pie de la Tabla 22.2.

Propiedades y aplicaciones de los metales del Grupo 13

El metal más importante del grupo es el aluminio. Este es el tercer elemento por orden de abundancia y comprende el 8,3 por ciento de la corteza terrestre sólida. Su principal aplicación es en aleaciones ligeras. En promedio, se producen anualmente más de 5 millones de toneladas de aluminio en los Estados Unidos. El aluminio, como la mayor parte de los otros metales de grupos principales, es un metal activo. Como se oxida fácilmente al ion 3+, el aluminio es un agente reductor excelente, reaccionando por ejemplo con ácidos y reduciendo el $H^+(aq)$ a $H_2(g)$.

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g) \qquad (22.19)$$

El aluminio es especial porque también reacciona con disoluciones básicas. Este comportamiento es debido a las propiedades ácidas de $Al(OH)_3$, un tema que se examina más adelante en esta sección, en el apartado dedicado al óxido e hidróxido de aluminio.

$$2\,Al(s) + 2\,OH^-(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2[Al(OH)_4]^-(aq) + 3\,H_2(g) \qquad (22.20)$$

▶ Algunos desatascadores de tuberías son mezclas de NaOH y Al(s). Cuando esta mezcla se añade al agua, tiene lugar la reacción (22.20). El desprendimiento de $H_2(g)$ ayuda a remover las obstrucciones. El calor liberado ayuda a fundir la grasa, y el NaOH(aq) la disuelve.

El aire y otros oxidantes oxidan fácilmente al aluminio en polvo según reacciones muy exotérmicas que se utilizan en algunos combustibles de cohetes y explosivos.

$$2\,Al(s) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) \qquad \Delta H = -1676\text{ kJ} \qquad (22.21)$$

El aluminio es un agente reductor tan bueno que toma el oxígeno de los óxidos metálicos para producir óxido de aluminio, mientras que el otro metal queda en su estado libre. Esta es la reacción conocida como **reacción de la termita**, que se utiliza para soldar "in situ" objetos metálicos grandes (recuerde la foto con que se inicia el Capítulo 4).

$$Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(l) \qquad (22.22)$$



Película sobre la termita

El metal galio está adquiriendo importancia creciente en la industria electrónica. Se le utiliza para obtener arseniuro de galio (GaAs), un compuesto que puede convertir la luz directamente en electricidad (fotoconducción). Este material semiconductor también se utiliza en diodos emisores de luz (LED; *véase* el apartado *Atención a ...* de este capítulo) y en dispositivos de estado sólido como transistores.

El indio es un metal blando de aspecto plateado utilizado para obtener aleaciones de bajo punto de fusión. Al igual que el GaAs, el InAs se utiliza en transistores de baja temperatura y como fotoconductor en dispositivos ópticos.

El talio y sus compuestos son muy tóxicos y, debido a ello, tienen pocas aplicaciones en la industria. Sin embargo, una aplicación nueva muy atractiva son los superconductores de alta temperatura. Por ejemplo, una cerámica basada en el talio con fórmula aproximada $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ exhibe actividad superconductora hasta una temperatura de 125 K.

▶ Como se estudia en el apartado *Atención a ...* del Capítulo 24, un material superconductor pierde su resistencia eléctrica por debajo de cierta temperatura. Los metales no suelen hacerse superconductores hasta unos pocos grados por encima de 0 K.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué el aluminio no se disuelve en agua de pH neutro, si reacciona y se disuelve tanto en disoluciones ácidas como básicas?

El aluminio metálico reacciona rápidamente con el oxígeno del aire formándose un recubrimiento de Al_2O_3 delgado, resistente e insoluble en agua. Esta capa de óxido impide que siga reaccionando el metal bajo ella. En disolución ácida o básica, pero no en agua de pH neutro, la capa de Al_2O_3 reacciona y se disuelve.

$$Al_2O_3(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$$

$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,[Al(OH)_4]^-(aq)$$

Una vez eliminada la capa de Al_2O_3, el metal subyacente muestra su verdadera reactividad: el aluminio es un metal suficientemente activo para desplazar el $H_2(g)$ del agua pura. No se podría utilizar aluminio metálico en aeronaves y construcción de edificios si no fuese por la protección del recubrimiento de Al_2O_3.

Estados de oxidación

El aluminio, en la cabeza del grupo de los cuatro metales del Grupo 13, está generalmente en sus compuestos en el estado de oxidación +3. El galio tiende a tener también el estado de oxidación +3. Los compuestos del indio pueden tener los estados de oxidación +3 y +1, aunque el +3 es más frecuente. En el talio esta preferencia se invierte. Por ejemplo, el talio forma el óxido Tl_2O, el hidróxido TlOH y el carbonato Tl_2CO_3. Estos compuestos son iónicos y se parecen en algunos aspectos a los compuestos del Grupo 1. En consecuencia, el TlOH es muy soluble y, en disolución acuosa, una base fuerte. Esta mayor estabilidad del estado de oxidación +1 del talio con respecto al +3, se suele denominar **efecto del par inerte**. El talio tiene la configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$. Cuando se forma el ion Tl^+, un átomo de Tl pierde el electrón $6p$ y mantiene dos electrones en su subcapa $6s$. Este es el par de electrones, $6s^2$, que se denomina par inerte. La configuración electrónica $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ se suele encontrar en iones de los elementos siguientes a los de transición. Una explicación del efecto de par inerte es que las pequeñas energías de enlace y de red asociadas con los átomos y iones grandes de la parte inferior de un grupo, no son suficientemente grandes para compensar las energías de ionización de los electrones ns^2.

Producción de aluminio

Cuando se colocó una cubierta de aluminio en la cima del monumento a Washington en 1884, el aluminio era todavía un metal semiprecioso. Costaba varios dólares producir un kilo de aluminio y se utilizaba principalmente en joyería y trabajos artísticos. Todo esto cambió justo dos años después. En 1886, Charles Martin Hall en los Estados Unidos y Paul Héroult en Francia descubrieron independientemente un método factible desde el punto de vista económico de producir aluminio a partir del Al_2O_3 por electrólisis.

▶ Estimulado por el comentario de uno de sus profesores, Charles Martin Hall inventó el proceso electrolítico para producir aluminio a los 23 años de edad, ocho meses antes de graduarse en el Oberlin College. Paul Hérault, un estudiante de Le Châtelier también de 23 años, inventó un proceso idéntico ese mismo año.

La producción de aluminio implica varios principios interesantes. El mineral principal, *bauxita*, contiene Fe_2O_3 como una impureza que debe eliminarse. El principio utilizado en la separación es que el Al_2O_3 es un óxido *anfótero* y se disuelve en NaOH(aq), mientras que el óxido de hierro es un óxido *básico* y no se disuelve.



(a) (b) (c)

▲ **FIGURA 22.11 Purificación de la bauxita**
(a) Cuando se añade un exceso de OH^-(aq) a una disolución que contiene Al^{3+}(aq) y Fe^{3+}(aq), precipita Fe^{3+} en forma de $Fe(OH)_3$(s) y el $Al(OH)_3$(s) formado inicialmente se redisuelve produciéndose $[Al(OH)_4]^-$(aq). **(b)** Se filtra el $Fe(OH)_3$(s) y se acidifica ligeramente el $[Al(OH)_4]^-$(aq) por medio de CO_2, añadido en este caso en forma de nieve carbónica. **(c)** El $Al(OH)_3$(s) sedimenta en el fondo del matraz dejando una disolución clara e incolora.

$$Al_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,[Al(OH)_4]^-(aq)$$

Cuando se acidifica un poco la disolución conteniendo $[Al(OH)_4]^-$, precipita $Al(OH)_3(s)$. El Al_2O_3 puro se obtiene al calentar $Al(OH)_3$.

$$[Al(OH)_4]^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 2\,H_2O$$

$$2\,Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$$

El Al_2O_3 tiene un punto de fusión muy alto (2020 °C) y fundido conduce mal la electricidad, así que su electrólisis no es factible sin un disolvente que sea un mejor conductor. Este fue el punto crucial del descubrimiento de Hall y Héroult. Ambos encontraron, independientemente, que se podía disolver hasta un 15 por ciento en masa de Al_2O_3 en el mineral *criolita*, Na_3AlF_6, fundido a aproximadamente 1000 °C. El líquido es un buen conductor y por ello puede llevarse a cabo la electrólisis de Al_2O_3 en criolita fundida. La célula de electrólisis típica que se muestra en la Figura 22.12 produce aluminio con una pureza de 99,6-99,8 por ciento.

Las reacciones de electrodo no se conocen con certeza, pero la reacción neta de la electrólisis es

$$\begin{array}{ll} \textit{Oxidación:} & 3\,\{C(s) + 2\,O^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + 4\,e^-\} \\ \textit{Reducción:} & 4\,\{Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al(l)\} \\ \hline \textit{Global:} & 3\,C(s) + 4\,Al^{3+} + 6\,O^{2-} \longrightarrow 4\,Al(l) + 3\,CO_2(g) \end{array} \quad (22.23)$$

La energía consumida para producir aluminio por electrólisis es muy alta, aproximadamente de 15.000 kWh por tonelada de Al [comparado por ejemplo con 3000 kWh por tonelada de Cl_2 en la electrólisis de NaCl(aq)]. Esto significa que las instalaciones para la producción de aluminio generalmente se encuentran cerca de fuentes de energía de bajo costo, normalmente plantas hidroeléctricas. La energía necesaria para reciclar Al es solamente un 5 por ciento de la necesaria para producir el metal a partir de bauxita y actualmente en los Estados Unidos alrededor del 45 por ciento del Al se produce por reciclado de aluminio de desecho.



▲ **FIGURA 22.12 Célula de electrólisis para la producción de aluminio**
El cátodo es un recubrimiento de carbono en una cuba de acero. Los ánodos también son de carbono. El aluminio líquido es más denso que el medio electrolítico y se recoge en el fondo de la cuba.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué se consume tanta energía en la producción electrolítica del aluminio?

Cualquier proceso que deba llevarse a cabo a alta temperatura requiere grandes cantidades de energía para el calentamiento. En la producción electrolítica del Al, el baño electrolítico debe mantenerse a aproximadamente 1000 °C, y esto se hace calentando con energía eléctrica. Sin embargo, hay otros dos factores implicados en el gran consumo de energía. El primero es que para producir un mol de Al, deben transferirse *tres* moles de electrones: $Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al(l)$. Además, la masa molar de Al es relativamente baja, $27\ g\ mol^{-1}$. La corriente eléctrica correspondiente al paso de un mol de electrones produce sólo 9 g de Al. Por el contrario, un mol de electrones produce 12 g de Mg, 20 g de Ca o 108 g de Ag. Por otra parte, los mismos factores responsables del gran consumo de energía en la producción de Al, hacen que el Al sea un gran productor de energía cuando se utiliza en una batería. (Recuerde la batería aluminio-aire descrita en la Sección 21.5).

Haluros de aluminio

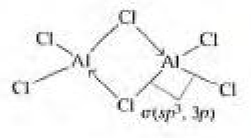
Película sobre la formación del bromuro de aluminio y modelo del Al_2Br_6

El fluoruro de aluminio, AlF_3, tiene un carácter iónico considerable. Su punto de fusión es alto (1040 °C) y fundido conduce la electricidad. Por el contrario, los otros haluros existen como especies *moleculares* con la fórmula Al_2X_6 (donde X = Cl, Br o I). Podemos pensar que esta molécula está formada por dos unidades AlX_3. Cuando se combinan dos unidades idénticas, la molécula resultante se denomina **dímero**. La estructura del dímero Al_2X_6 consiste en dos átomos de Cl unidos exclusivamente a cada átomo de Al y dos átomos de Cl que hacen de puente entre los dos átomos metálicos (Figura 22.13). El enlace en esta molécula puede describirse por una hibridación sp^3 de los dos átomos de Al. Parece que cada átomo de Cl de un puente se une a los dos átomos de Al de dos maneras; a uno de ellos mediante un enlace covalente normal, en el que cada átomo contribuye con un electrón al enlace, y al otro átomo de Al mediante un enlace covalente coordinado, en el que el átomo de cloro proporciona el par de electrones del enlace, como indican las flechas de la Figura 22.13.

Los haluros de aluminio son ácidos de Lewis muy reactivos y aceptan fácilmente un par de electrones para formar un compuesto ácido-base denominado **aducto**. La formación de un aducto trae consigo la formación de un enlace covalente entre el ácido de Lewis y la base de Lewis. En la siguiente reacción, el AlF_3 es el ácido de Lewis y el eter dietílico $(C_2H_5)_2O$ es la base de Lewis.

$$AlCl_3 + :O(C_2H_5)_2 \longrightarrow Cl_3Al:O(C_2H_5)_2$$

Los haluros de aluminio se utilizan en algunas reacciones orgánicas en las que actúan de catalizadores, mediante la formación de aductos.



Esquema de enlace



Modelo compacto

▶ **FIGURA 22.13**
El enlace en el Al_2Cl_6
Dos átomos de Cl hacen de puente entre las unidades $AlCl_3$, obteniéndose el dímero Al_2Cl_6. Los electrones cedidos a los átomos de Al por estos átomos de Cl se indican mediante flechas.

Puede considerarse al ion hidruro, H^-, como semejante a un ion haluro, y al ion AlH_4^- como un aducto de AlH_3 y H^-. El hidruro de litio y aluminio, $LiAlH_4$, es un agente reductor importante en química orgánica.

Otro importante haluro del aluminio *complejo* es la *criolita*, Na_3AlF_6. La criolita existe como $3\ Na^+ + AlF_6^{3-}$ y cuando está fundida es el disolvente y electrolito del proceso Hall-Héroult para la producción de aluminio. En este proceso, la criolita natural se sustituye generalmente por criolita sintetizada en recipientes recubiertos de plomo mediante la reacción

$$6\ HF + Al(OH)_3 + 3\ NaOH \longrightarrow Na_3AlF_6 + 6\ H_2O \qquad (22.24)$$

Óxido e hidróxido de aluminio

Se utilizan varios nombres para el óxido de aluminio. Frecuentemente se le denomina **alúmina** y, cuando está en forma cristalina, *corindón*. El corindón, cuando está puro, es conocido también como la piedra preciosa *zafiro blanco*. Otra piedras preciosas están formadas por corindón y cantidades pequeñas de iones de metales de transición: Cr^{3+} en el rubí y Fe^{3+} y Ti^{4+} en el zafiro azul, por ejemplo. Las piedras preciosas artificiales se obtienen fundiendo corindón con cantidades controladas de otros óxidos.

▶ El origen de los colores de las piedras preciosas se estudia en el Capítulo 25, apartado *Atención a ...*

Las propiedades físicas de la alúmina son consecuencia de su enlace y estructura cristalina. Entre los iones pequeños Al^{3+} y O^{2-} se establece un enlace iónico fuerte. El cristal tiene una estructura cúbica compacta de iones O^{2-}, con los iones Al^{3+} llenando los huecos octaédricos. Debido a esta estructura, la alúmina es un material muy duro y se suele utilizar como abrasivo. También resiste el calor (punto de fusión = 2020 °C) y se utiliza en recubrimientos de hornos y calderas y como soporte de catalizadores en procesos de la industria química. El óxido de aluminio es relativamente poco reactivo excepto a temperaturas muy altas. Su estabilidad a alta temperatura le clasifica como material *refractario*.



▲ Vasos de aluminio anodizado.

Como ya se ha mencionado, el aluminio está protegido de la reacción con el agua en el intervalo de pH 4,5-8,5 por un fino e impenetrable recubrimiento de Al_2O_3. Este recubrimiento puede engrosarse a propósito para aumentar la resistencia a la corrosión del metal por medio de un proceso denominado *anodizado*. El objeto de aluminio se utiliza como ánodo con un electrodo de grafito como cátodo en un baño electrolítico de $H_2SO_4(aq)$. Durante la electrólisis la semirreacción anódica es

$$2\ Al(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 6\ H^+(aq) + 6\ e^-$$

Pueden obtenerse recubrimientos de Al_2O_3 de porosidad y espesor variables. Además se puede hacer que el óxido absorba pigmentos u otros aditivos. El aluminio anodizado se suele utilizar en la construcción de edificios, como en las ventanas de color bronce o negro.

El hidróxido de aluminio es *anfótero*. Reacciona con los ácidos del modo habitual para los hidróxidos metálicos.

$$Al(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(aq) \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) \qquad (22.25)$$

También reacciona con las bases en una reacción que se representa mejor como la formación de un ion complejo denominado ion tetrahidroxoaluminato.

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(aq) \qquad (22.26)$$

Sulfato de aluminio y alumbres

El sulfato de aluminio es el compuesto más importante del aluminio desde el punto de vista comercial. Se prepara por reacción de $Al_2O_3(s)$ con $H_2SO_4(aq)$ concentrado y caliente. El producto que cristaliza de la disolución es $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. En los Estados Unidos se producen anualmente más de un millón de toneladas de sulfato de aluminio, la mitad de ellas se utilizan para purificar el agua. Para este fin se ajusta el pH del agua de modo



▲ Cristales de alumbre.

▶ Un inconveniente de la utilización del sulfato de aluminio para encolar papel es que su carácter ácido contribuye al deterioro del papel. Por el contrario, el carbonato de calcio mantiene un medio alcalino en el papel (Sección 22.2, apartado sobre carbonatos y sulfatos).

▶ En la industria el término *alumbre* se refiere al sulfato de aluminio simple y los términos *alumbre de potasa* (potasio) y *alumbre de amonio* se refieren a las sales dobles.

que al añadir el sulfato de aluminio precipita el $Al(OH)_3(s)$. Al sedimentarse el $Al(OH)_3(s)$ se arrastran los sólidos suspendidos en el agua. Otra aplicación importante es para encolar el papel. El encolado consiste en incorporar al papel materiales como ceras, colas o resinas sintéticas para hacerlo más resistente al agua. El precipitado de $Al(OH)_3$ a partir de $Al_2(SO_4)_3(aq)$ ayuda a depositar la cola en el papel.

Cuando se deja cristalizar una disolución acuosa con cantidades equimolares de $Al_2(SO_4)_3$ y K_2SO_4, se obtienen cristales del sulfato de aluminio y potasio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Esta sal es un ejemplo de un tipo de sales dobles muy numerosas, denominadas alumbres. Los **alumbres** tienen la fórmula $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, donde M(I) es un catión monovalente (que no sea Li^+) y M(III) es un catión trivalente, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Re^{3+} o Ir^{3+}. Los iones reales presentes en los alumbres son $[M(H_2O)_6]^+$, $[M(H_2O)_6]^{3+}$ y SO_4^{2-}. Los alumbres más frecuentes tienen $M(I) = K^+$, Na^+ o NH_4^+ y $M(III) = Al^{3+}$. El Li^+ no forma alumbres porque el ion es demasiado pequeño para satisfacer los requisitos de la estructura cristalina. El sulfato de sodio y aluminio es el agente activo de las levaduras. El sulfato de aluminio y potasio se utiliza para teñir. El tejido a teñir se sumerge en una disolución del alumbre y se calienta con vapor de agua. La hidrólisis del $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ deposita $Al(OH)_3$ en las fibras del material y el tinte se absorbe sobre el $Al(OH)_3$.

22.5 Metales del Grupo 14. Estaño y plomo

Las propiedades de los elementos del Grupo 14 cambian mucho dentro del grupo. El estaño y el plomo en la parte inferior del mismo tienen principalmente propiedades metálicas. El germanio, denominado a veces *metaloide*, tiene comportamiento semiconductor. El silicio, aunque tiene también propiedades de semiconductor, es principalmente un no metal en su comportamiento químico. El carbono, primer miembro del Grupo 14, es un no metal.

Los datos de la Tabla 22.6 indican que el estaño y el plomo son bastante similares entre sí. Ambos son blandos y maleables y funden a temperaturas bajas. Las energías de ionización y los potenciales estándar de electrodo de los dos metales son también casi iguales. Esto significa que tienen tendencias similares a oxidarse al estado de oxidación +2.

El que tanto el estaño como el plomo puedan existir en los dos estados de oxidación +2 y +4 es un ejemplo del efecto del par inerte mencionado en la Sección 22.4. El par inerte ns^2 no está implicado en la formación del enlace en el estado de oxidación +2, mientras que este par sí participa en el estado de oxidación +4. El estaño muestra una tendencia a existir en el estado de oxidación +4 mayor que el plomo, una observación que concuerda con la variación observada en el Grupo 13, en el que los estados de oxidación frecuentes son más bajos según se desciende en el grupo.

Otra diferencia entre el estaño y el plomo es que el estaño existe en dos formas cristalinas frecuentes (α y β), mientras que el plomo tiene una única forma sólida. El estaño α (gris) o forma no metálica, es la forma estable por debajo de 13 °C y el estaño β (blan-

TABLA 22.6 Propiedades del estaño y del plomo

	Sn	Pb
Número atómico	50	82
Radio atómico (metálico), pm	141	175
Radio iónico (M^{2+}), pm	93	118
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	709	716
Potencial de electrodo $E°$, V		
$[M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)]$	−0,137	−0,125
$[M^{4+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M^{2+}(aq)]$	+0,154	+1,5
Punto de fusión, °C	232	327
Punto de ebullición, °C	2623	1751
Densidad, g/cm³ a 20 °C	5,77 (α, gris) 7,29 (β, blanco)	11,34
Dureza[a]	1,6	1,5
Conductividad eléctrica[a]	14,4	7,68

[a] *Véanse* las notas al pie de la Tabla 22.2.

co) o forma metálica, es la forma estable por encima de 13 °C. Generalmente, cuando se enfría una muestra de estaño β, hace falta mantener la muestra por debajo de 13 °C durante mucho tiempo para que tenga lugar la transición a estaño α. Sin embargo, una vez que comienza la transición, ésta tiene lugar bastante rápidamente y con resultados espectaculares. Como el estaño α es menos denso que el estaño β, el metal se expande y se desmorona en un polvo. Esta transformación ha causado la desintegración de objetos hechos de estaño. El problema ha sido especialmente importante en las iglesias en lugares de clima frío porque los tubos de los órganos están hechos de estaño o de sus aleaciones. La transformación se conoce en el norte de Europa como la *enfermedad, peste o plaga del estaño*. Este problema se sumó a los que ya tenía el ejército de Napoleón durante el sitio de Moscú, porque los botones de los uniformes de sus soldados eran de estaño y, según iba transcurriendo el invierno, los botones se desintegraban.

El principal mineral del estaño es el óxido de estaño(IV), SnO_2, conocido como *casiterita*. Después de una purificación inicial, el óxido de estaño(IV) se reduce con carbón (coque) obteniéndose estaño metálico.

$$SnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Sn(l) + CO_2(g) \qquad (22.27)$$

Casi el 50 por ciento del metal producido se utiliza para baños de estaño, especialmente para bañar el hierro utilizado en las latas destinadas a alimentos (hojalata). Le sigue en importancia (aproximadamente el 25 por ciento) la utilización en la fabricación de **soldaduras**, aleaciones de bajo punto de fusión empleadas para unir cables o piezas metálicas. Otras aleaciones importantes del estaño son el *bronce* (90 por ciento Cu , 10 por ciento Sn) y el *peltre* (85 por ciento Sn, 7 por ciento Cu, 6 por ciento Bi, 2 por ciento Sb). Las aleaciones de Sn y Pb se utilizan para hacer los tubos de órganos.

El plomo se encuentra mayoritariamente como sulfuro de plomo(II), PbS, un mineral denominado *galena*. El sulfuro de plomo(II) se convierte primero en óxido de plomo(II), calentándolo fuertemente al aire, en un proceso denominado **tostación**. El óxido se reduce entonces con coque para obtener el metal.

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g) \qquad (22.28)$$

$$2\,PbO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Pb(l) + CO_2(g) \qquad (22.29)$$

Más de la mitad del plomo producido se utiliza en las baterías o acumuladores de plomo. Otras aplicaciones son la obtención de soldaduras y otras aleaciones, municiones y escudos protectores de radiación (rayos X).

Óxidos

El estaño forma dos óxidos principales, SnO y SnO_2. El SnO, calentado en el aire, puede transformarse en SnO_2. Una aplicación del SnO_2 es como abrasivo en joyería.

El plomo forma varios óxidos, no conociéndose completamente la química de alguno de ellos. Los óxidos del plomo más conocidos son el PbO, de color amarillo, denominado *litargirio*, el dióxido de plomo, PbO_2, de color marrón rojizo, y un óxido de valencia mixta conocido como *minio* o *plomo rojo*, Pb_3O_4. Los óxidos de plomo se utilizan en la producción de las baterías o acumuladores de plomo, vidrios, barnices para cerámicas, cementos (PbO), pinturas protectoras de metales (Pb_3O_4) y cerillas (PbO_2). Otros compuestos del plomo se obtienen generalmente a partir de los óxidos.

▶ Otro óxido de valencia mixta que aparece varias veces en este texto es el Fe_3O_4 (*véanse* el Ejemplo 3.7 y los comentarios que le siguen).

Como el plomo tiende a estar en el estado de oxidación +2, los compuestos de Pb(IV) tienden a experimentar la reducción a compuestos de Pb(II) y son, por consiguiente, buenos agentes oxidantes. Un caso de estos es el PbO_2. En el Capítulo 21 se vio su utilización como cátodo en las baterías o acumuladores de plomo. La reducción del $PbO_2(s)$ puede representarse mediante la semiecuación

$$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +1{,}455\ V$$

El $PbO_2(s)$ es mejor agente oxidante que el $Cl_2(g)$ y casi tan bueno como el $MnO_4^-(aq)$. Por ejemplo, el $PbO_2(s)$ puede oxidar al $HCl(aq)$ a $Cl_2(g)$.

$$PbO_2(s) + 4\,HCl(aq) \longrightarrow PbCl_2(aq) + 2\,H_2O(l) + Cl_2(g) \qquad E°_{cel} = 0{,}097\ V$$

Haluros

Los cloruros de estaño, $SnCl_2$ y $SnCl_4$, tienen importantes aplicaciones. El cloruro de estaño(II), $SnCl_2$, es un buen agente reductor y se utiliza en el análisis cuantitativo de los minerales de hierro para reducir el hierro(III) a hierro(II) en disolución acuosa. El cloruro de estaño(IV), $SnCl_4$, se forma por reacción directa del estaño y el $Cl_2(g)$; es la forma en la que el estaño se recupera a partir de chatarra de hojalata. El fluoruro de estaño(II), SnF_2 (fluoruro estannoso), tiene una aplicación importante como aditivo anticaries en la pasta de dientes.

Otros compuestos

Uno de los pocos compuestos de plomo solubles es el nitrato de plomo(II), $Pb(NO_3)_2$. Se forma en la reacción del PbO_2 con el ácido nítrico.

$$2\,PbO_2(s) + 4\,HNO_3(aq) \longrightarrow 2\,Pb(NO_3)_2(aq) + 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

Si se añade una sal de cromato soluble al $Pb(NO_3)_2(aq)$, se obtiene el pigmento cromato de plomo(II) (*amarillo de cromo*), $PbCrO_4$. Otro pigmento de plomo utilizado en los barnices cerámicos y anteriormente muy utilizado en la producción de pinturas es el *plomo blanco*, un carbonato básico de plomo, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Envenenamiento con plomo

Desde los tiempos de la antigua Roma hasta bastante recientemente, el plomo se ha utilizado en tuberías, incluyendo las destinadas al transporte de agua. También hemos estado expuestos al plomo por medio de los utensilios empleados para cocinar y comer y los barnices cerámicos. En los Estados Unidos de la época colonial, el envenenamiento con plomo se diagnosticaba claramente como la causa del dolor de estómago que sufrían los habitantes del estado de Carolina del Norte que habían bebido ron hecho en Nueva Inglaterra. El equipo de destilación utilizado en la preparación del ron tenía partes hechas con plomo.

Los envenenamientos con plomo leves causan nerviosismo y depresión mental. Los casos más graves pueden acarrear daños permanentes en el sistema nervioso, cerebro e hígado. El plomo interfiere con las reacciones bioquímicas que producen el grupo de la hemoglobina que contiene el hierro, grupo hemo. Tan sólo 10−15 μg Pb/dL en sangre son suficientes para causar efectos fisiológicos, especialmente en niños pequeños. La prohi-

Atención a... Arseniuro de galio

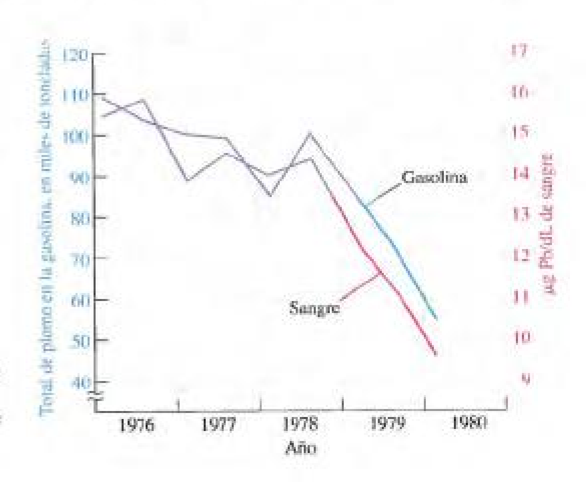


◄ Células solares de arseniuro de galio (rojo y oro) colocadas sobre una célula solar de silicio. Las células de arseniuro de galio son más eficientes y pueden hacerse de un tamaño menor al de una célula de silicio equivalente.

Hasta la década de 1980, la principal aplicación del metal galio era en termómetros de alta temperatura. Ahora, un sorprendente compuesto, el arseniuro de galio (GaAs), se ha convertido en uno de los materiales de alta tecnología más versátiles de nuestro tiempo. Una de las propiedades del arseniuro de galio es la capacidad de transformar la energía eléctrica en luz. Un cristal de GaAs puede servir como componente generador de luz en un diodo emisor de luz (LED), un tipo de dispositivo utilizado en las luces indicadoras de los equipos estereofónicos y en las pantallas de las calculadoras. EL GaAs también se utiliza en láseres de diodo, láseres muy pequeños utilizados en sistemas de discos compactos y para la transmisión de luz infrarroja a través de cables de fibra óptica.

Recuerde la discusión sobre la teoría de bandas y los semiconductores de la Sección 12.7. El arseniuro de galio es un semiconductor intrínseco. Este compuesto con ocho electrones de valencia por unidad fórmula (tres del Ga y cinco del As) tiene su banda de valencia llena, pero si se suministra suficiente

bición de las gasolinas con plomo ha traido consigo un descenso muy acusado de los niveles medios de plomo en sangre (Figura 22.14). Las principales fuentes de contaminación por plomo parecen ser ahora las superficies con pinturas de plomo que hay en los edificios antiguos y las soldaduras de las tuberías. El plomo se ha eliminado en la soldadura de las tuberías modernas que es ahora una mezcla de 95 por ciento de Sn y 5 por ciento de Sb. Debido a su toxicidad, la eliminación del plomo está muy controlada y el reciclado supone aproximadamente tres cuartas partes de la producción actual del metal plomo.




▶ FIGURA 22.14

El plomo en las gasolinas y en la sangre

El nivel de plomo en la sangre de un grupo de población representativo descendió de forma muy notable al tiempo que disminuía la utilización de los aditivos con plomo en las gasolinas a lo largo de los años setenta. (Datos procedentes de E. P. A. Office of Policy Analysis, 1984.)

energía eléctrica, los electrones se sitúan en la banda de conducción. Cuando los electrones excitados vuelven al estado fundamental (banda de valencia), emiten fotones de luz con una longitud de onda proporcional a la energía interbandas (ΔE en la Figura 12.33).

Lo que tienen de especial los semiconductores de GaAs es que la energía interbandas puede variarse o "sintonizarse" añadiendo cantidades controladas de otro semiconductor, el fosfuro de galio. El GaAs y el GaP forman disoluciones sólidas cuyas composiciones pueden variarse en todas las proporciones. El GaP tiene una energía interbandas correspondiente a la luz verde (540 nm), mientras que la del GaAs corresponde a la luz infrarroja (890 nm).* Una serie de disoluciones sólidas de GaAs y GaP puede representarse mediante la fórmula general GaP_xAs_{1-x}. La energía interbandas aumenta al aumentar la cantidad de fósforo y con ella aumenta la energía de la luz emitida. Los semiconductores de Ga-P-As, cuyas composiciones son intermedias entre las del GaP y GaAs, emiten luz de longitud de onda comprendida entre 540 y 890 nm. Por ejemplo, el LED más frecuente, de fórmula $GaP_{0,40}As_{0,60}$, emite luz roja de 660 nm.

El efecto de la composición de los semiconductores de Ga-P-As sobre el color de la luz emitida es debido en parte a la diferencia de electronegatividad (ΔEN) y en parte a la diferencia de tamaño de los átomos. En el GaP, ΔEN es un poco mayor y la longitud de la celda unidad en la red cristalina es inferior a la del GaAs. Estos factores hacen que el carácter iónico de los enlaces y la energía interbandas sean mayores en el GaP que en el GaAs. Por ello la luz emitida por el GaP debe tener una longitud de onda menor que la del GaAs.

Cuando se modifica la temperatura de un LED se observa un interesante efecto. Cuando un LED de composición $GaP_{0,40}As_{0,60}$ se enfría hasta el punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K), el color cambia desde el de la luz roja de 660 nm observada a temperatura ambiente hasta la luz *naranja* de 639 nm. Este efecto se atribuye a una ligera contracción de la red cristalina del semiconductor, que aumenta el contacto entre los átomos y la energía interbandas.

Estos nuevos materiales semiconductores requieren nuevos métodos de síntesis. En lugar de la precipitación de una disolución, se utiliza la técnica de *deposición química del vapor*. Se lleva a cabo una reacción química entre el trimetilgalio, $Ga(CH_3)_3(g)$ y la arsenamina, $AsH_3(g)$, que es muy tóxica. El GaAs se deposita en forma de película fina a partir de la fase de vapor. Si se introduce en la mezcla de reacción la cantidad adecuada de fosfina, $PH_3(g)$, se obtiene una película de GaP_xAs_{1-x}.

La aplicación del arseniuro de galio descrita aquí y su utilización en los ordenadores de alta velocidad han cambiado la demanda de GaAs desde la prácticamente inexistente al comienzo de los años ochenta hasta el actual mercado a nivel mundial que es de varios cientos de millones de dólares.

* G. Lisensky, R. Penn, M. Geselbracht y A. Ellis, *J. Chem. Educ.* **69**, 151 (1992).

Resumen

Los metales alcalinos (Grupo 1) son los metales más activos, como indican sus bajas energías de ionización y sus potenciales de electrodo grandes y negativos. La mayor parte de los metales se obtienen por electrólisis de sus sales fundidas. La electrólisis del NaCl(aq) produce NaOH(aq), a partir del cuál se pueden preparar otros muchos compuestos de sodio. El Na_2CO_3 puede obtenerse a partir de NaCl, NH_3 y $CaCO_3$ mediante el proceso Solvay.

Los metales alcalinotérreos (Grupo 2) también son muy activos. Algunos se obtienen por electrólisis de sus sales fundidas y otros por reducción química. Entre los compuestos más importantes de los alcalinotérreos están los carbonatos, especialmente el $CaCO_3$. Las reacciones reversibles que implican a CO_3^{2-}, HCO_3^-, $CO_2(g)$ y H_2O son responsables de la formación de las cuevas calizas y de la dureza temporal del agua. El agua también puede tener una dureza no debida a los carbonatos, la dureza permanente. El agua puede ablandarse por reacciones químicas o por intercambio iónico.

El principal metal del Grupo 13 es el aluminio, cuya utilización a gran escala es posible gracias a un método de producción efectivo. La separación del Al_2O_3 de sus impurezas (principalmente Fe_2O_3) se basa en el carácter anfótero del Al_2O_3. La electrólisis se lleva a cabo en Na_3AlF_6 con Al_2O_3 como soluto. El galio ha ganado imporancia gracias a la industria electrónica por las buenas propiedades semiconductoras del arseniuro de galio (GaAs). También es posible utilizar talio en la fabricación de superconductores de alta temperatura.

Entre el estaño y el plomo del Grupo 14 existen algunas semejanzas como ser metales blandos con puntos de fusión bajos y algunas diferencias. Entre las diferencias está la facilidad con que el estaño adquiere el estado de oxidación +4, mientras que el plomo prefiere el estado de oxidación +2.

Ejemplo de recapitulación

Sin llevar a cabo cálculos detallados, demuestre que la reacción (22.15) describe correctamente la acción disolvente del agua de lluvia en la caliza. (Para el $CaCO_3$, $K_{sp} = 2{,}8 \times 10^{-9}$.)

Solución

1. *Escriba las ecuaciones de los equilibrios implicados y demuestre que la reacción (22.15) está directamente relacionada con estos equilibrios.* Las ecuaciones necesarias son las Ecuaciones (22.13) y (22.14) y la expresión del producto de solubilidad del $CaCO_3$. Es decir,

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 2{,}8 \times 10^{-9}$$

$$CO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1} = 4{,}4 \times 10^{-7} \qquad (22.13)$$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$

$$K_{a_2} = 4,7 \times 10^{-11} \qquad (22.14)$$

La Ecuación (22.15) se obtiene a partir de estas tres ecuaciones del siguiente modo: expresión de K_{sp} + Ecuación (22.13) − Ecuación (22.14).

$$CaCO_3(s) + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$$
$$K_{eq} = (K_{sp} \times K_{a_1})/K_{a_2} = 2,6 \times 10^{-5} \qquad (22.15)$$

Utilizando la Ecuación (22.15) se podría calcular el producto de solubilidad del $CaCO_3$ en determinadas condiciones, pero sólo deseamos hacer estimaciones cualitativas.

2. *Estimaciones cualitativas.* Establezca cuál es la fuente principal de los iones CO_3^{2-} en la disolución, una disolución acuosa saturada de $CaCO_3$ o una disolución acuosa del ácido carbónico.

$[CO_3^{2-}]$ en $CaCO_3(aq)$ saturada: En esta disolución, $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$;

$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}]^2 = 2,8 \times 10^{-9}$.
$[CO_3^{2-}] = (2,8 \times 10^{-9})^{1/2} = 5,3 \times 10^{-5}$ M.

$[CO_3^{2-}]$ en una disolución del ácido carbónico: H_2CO_3 es un ácido débil *diprótico* con $K_{a_1} \ll K_{a_2}$.
Por tanto, $[H_3O^+] = [HCO_3^-]$ y $[CO_3^{2-}] = K_{a_2} = 4,7 \times 10^{-11}$ M.

El ion carbonato procedente de la disolución saturada de $CaCO_3$ actúa como ion común en el equilibrio del ácido carbónico y desplaza la reacción (22.14) *hacia la izquierda*, convirtiendo CO_3^{2-} en *más HCO_3^-* y consumiéndose H_3O^+. La eliminación de H_3O^+ por este camino hace que la reacción (22.13) se desplace *hacia la derecha* produciéndose más H_3O^+ y, simultáneamente, *más HCO_3^-*. El efecto neto es que se consumen H_2O, CO_2 y CO_3^{2-} (procedente del $CaCO_3$) y se produce HCO_3^-, como indica la Ecuación (22.15).

Términos clave

aducto (22.4)
agua con dureza permanente (22.3)
agua con dureza temporal (22.3)
agua desionizada (22.3)
alumbre (22.4)
cal apagada (22.2)
cal viva (22.2)
calcinación (22.2)
detergente (22.1)
dímero (22.4)
efecto de par inerte (22.4)
estalactitas (22.2)
estalagmitas (22.2)
intercambio iónico (22.3)
jabón (22.1)
metal alcalino (22.1)
metal alcalinotérreo (22.2)
reacción de la termita (22.4)
relación diagonal (22.1)
soldadura (22.5)
tostación (22.5)
yeso cocido (22.2)

Cuestiones de repaso

1. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** dímero; **(b)** aducto; **(c)** calcinación; **(d)** óxido anfótero.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, métodos o fenómenos: **(a)** relación diagonal; **(b)** preparación de agua desionizada por intercambio iónico; **(c)** reacción de la termita **(d)** efecto del par inerte.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** peróxido y superóxido; **(b)** cal apagada y cal viva; **(c)** agua con dureza temporal y agua con dureza permanente; **(d)** jabón y detergente.

4. Proporcione un nombre o fórmula aceptable para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** PbO; **(b)** SnF_2; **(c)** $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$; **(d)** nitruro de litio; **(e)** $Ca(OH)_2$; **(f)** superóxido de potasio; **(g)** hidrógeno carbonato de magnesio.

5. Complete y ajuste las siguientes reacciones. Escriba la ecuación más simple posible. Si no hay reacción, indíquelo.

(a) $Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $CaCO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(c) $Al(s) + NaOH(aq) \longrightarrow$
(d) $BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(e) $Na_2O_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow$

6. Suponiendo que dispone de agua, reactivos de utilización habitual (ácidos, bases, sales) y un equipo de laboratorio sencillo, indique un método práctico para obtener: **(a)** $MgCl_2$ a partir de $MgCO_3(s)$; **(b)** $NaAl(OH)_4$ a partir de $Na(s)$ y $Al(s)$; **(c)** Na_2SO_4 a partir de $NaCl(s)$.

7. Escriba la ecuación química más simple posible para representar la reacción de **(a)** $K_2CO_3(aq)$ y $Ba(OH)_2(aq)$; **(b)** $Mg(HCO_3)_2(aq)$ al ser calentado; **(c)** óxido de estaño(II) calentado con carbono; **(d)** $CaF_2(s)$ y H_2SO_4(aq concd); **(e)** $NaHCO_3(s)$ y $HCl(aq)$; **(f)** $PbO_2(s)$ y $HBr(aq)$.

8. Escriba una ecuación que represente la reacción del yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, con el carbonato de amonio para dar sulfato de amonio (un fertilizante), carbonato de calcio y agua.

9. Todos los siguientes reactivos excepto uno pueden utilizarse para ablandar agua con dureza temporal: NH_3, Na_2CO_3, NH_4Cl, $Ca(OH)_2$. ¿Cuál es el que no puede utilizarse? Indique el motivo.

10. Escriba ecuaciones químicas que representen el resultado más probable de cada una de las siguientes reacciones. Si no es probable que haya reacción, indíquelo.

(a) $SrCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $Al_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta}$
(c) $Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

11. Un diccionario químico da las siguientes descripciones de la obtención de algunos compuestos. Escriba ecuaciones químicas aceptables basadas en estas descripciones.
(a) Carbonato de plomo: añadir una disolución de bicarbonato de sodio a una disolución de nitrato de plomo.

(b) Carbonato de litio: reacción entre el óxido de litio y el carbonato de amonio en disolución.
(c) Peróxido de hidrógeno: reacción entre ácido sulfúrico diluido y peróxido de bario.
(d) Óxido de plomo(IV): reacción entre una disolución alcalina de hipoclorito de calcio y óxido de plomo(II).

12. Uno de los siguientes metales *no* reacciona con el agua fría: K, Sr, Al, Na. Indique de cuál se trata y cuál es el motivo.

13. Las siguientes sustancias reaccionan todas con el agua. ¿Qué pareja proporciona los mismos productos gaseosos: Ca y CaH_2; **(b)** Na y Na_2O_2; **(c)** K y KO_2?

14. Dé los nombres del compuesto o compuestos químicos que espera sean el constituyente o constituyentes *primarios* de **(a)** estalactitas; **(b)** yeso; **(c)** cerco de las bañeras; **(d)** "papilla de bario"; **(e)** zafiros azules.

Ejercicios

Metales del Grupo 1 (alcalinos)

15. Utilice la información del capítulo para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones.
(a) Reacción del metal cesio con el gas cloro.
(b) Formación del peróxido de sodio (Na_2O_2).
(c) Descomposición térmica del carbonato de litio.
(d) Reducción del sulfato de sodio a sulfuro de sodio.
(e) Combustión del potasio para dar superóxido de potasio.

16. Utilice la información del capítulo para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones.
(a) Reacción del metal rubidio con agua.
(b) Descomposición térmica del $KHCO_3$ en disolución acuosa.
(c) Combustión de metal litio en gas oxígeno.
(d) Reacción entre H_2SO_4 en disolución acuosa concentrada y KCl(s).
(e) Reacción del hidruro de litio con agua.

17. Se sabe que un sólido blanco puro es LiCl o KCl. Describa una prueba sencilla para determinar de cuál se trata.

18. Un compuesto desconocido es Li_2CO_3 o K_2CO_3. Describa dos métodos para identificar el compuesto.

19. Escriba la ecuación iónica neta para las reacciones de los iones óxido, peróxido y superóxido con el agua a las que se hace referencia en el apartado de óxido e hidróxidos de la Sección 22.1.

20. El primer proceso electrolítico para producir metal sodio utilizaba NaOH fundido como electrolito. Escriba unas semiecuaciones y una ecuación neta probables para esta electrólisis.

21. Se someten a electrólisis 0,872 L de una disolución de NaCl(aq) durante 2,50 min con una corriente de 0,810 A.
(a) Calcule el pH de la disolución después de la electrólisis.
(b) ¿Por qué no depende el resultado de la concentración inicial de NaCl(aq)?

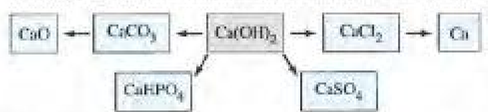
22. Una batería de litio utilizada en un marcapasos tiene un voltaje de 3,0 V y una capacidad de 0,50 A h (amperio hora). Suponga que la regulación de los latidos del corazón requiere 5.0 μ W de potencia.
(*Sugerencia: Véase* el Apéndice B.)
(a) ¿Cuánto tiempo durará la batería implantada?
(b) ¿Cuántos gramos de litio deberá haber en la batería para que dure el tiempo calculado en **(a)**?

23. Un análisis de una planta Solvay muestra que por cada 1,00 tonelada de NaCl consumida se obtienen 1,03 toneladas de $NaHCO_3$. Una tonelada americana es igual a 0,907 toneladas métricas. La cantidad de NH_3 consumida en este proceso completo es 680 g.
(a) ¿Cuál es el porcentaje de eficiencia de este proceso para convertir NaCl en $NaHCO_3$?
(b) ¿Por qué hace falta tan poco NH_3?

24. Considere la reacción $Ca(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq) \rightleftharpoons CaSO_4(s) + 2\,NaOH(aq)$.
(a) Escriba una ecuación iónica neta para la reacción.
(b) ¿Transcurrirá la reacción prácticamente por completo?
(c) ¿Cuáles serán los valores de $[SO_4^{2-}]$ y $[OH^-]$ *en el equilibrio*, si se mezcla una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2(s)$ con $Na_2SO_4(aq)$ 1,00 M?

Metales del Grupo 2 (alcalinotérreos)

25. Complete el siguiente diagrama de manera similar al de la Figura 22.2. Indique concretamente los reactivos y condiciones que utilizaría para obtener las sustancias indicadas a partir de $Ca(OH)_2$.



26. Reemplace las sustancias que contienen calcio mostradas en el diagrama que acompaña al Ejercicio 25 por sustancias equivalentes conteniendo magnesio. A continuación describa los reactivos y condiciones que utilizaría para obtener las sustancias indicadas a partir de $MgSO_4$.

27. El material de partida en el proceso Dow (Figura 22.7) es el Mg^{2+} del agua del mar y el producto final es el metal *Mg*. Este proceso parece violar el principio de conservación de la carga. ¿Se produce esta violación? Razone su respuesta.

28. ¿Qué compuesto tiene **(a)** el punto de fusión más alto, MgO o BaO; **(b)** una mayor solubilidad en agua, MgF_2 o $MgCl_2$? Razone su respuesta.

29. Escriba ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones.
(a) Reducción del BeF_2 a Be metálico con Mg como agente reductor.
(b) Reacción del metal bario con $Br_2(l)$.
(c) Reducción del óxido de uranio(IV) a metal uranio utilizando calcio como agente reductor.

(d) Calcinación de la dolomita, un carbonato mixto de magnesio y calcio ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$).
(e) Neutralización completa del ácido fosfórico con cal viva.

30. Escriba ecuaciones químicas para las reacciones que espera tengan lugar cuando:
(a) se calienta $Mg(HCO_3)_2(s)$ a alta temperatura;
(b) se somete a electrólisis $BaCl_2(l)$;
(c) se añade Sr(s) a HBr(aq) diluido y frío;
(d) se añade $Ca(OH)_2(aq)$ a $H_2SO_4(aq)$;
(e) se calienta $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$.

31. *Sin hacer cálculos detallados*, indique si el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda o hacia la derecha, en cada uno de los siguientes casos. Si es necesario, utilice los datos del Apéndice D.
(a) $BaSO_4(s) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons BaCO_3(s) + SO_4^{2-}(aq)$
(b) $Mg_3(PO_4)_2(s) + 3\,CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 3\,MgCO_3(s) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$
(c) $Ca(OH)_2(s) + 2\,F^-(aq) \rightleftharpoons CaF_2(s) + 2\,OH^-(aq)$

32. *Sin hacer cálculos detallados*, indique por qué es de esperar que cada una de las siguientes reacciones tenga lugar en gran extensión tal como está escrita. Si es necesario, utilice los datos del Apéndice D.
(a) $BaCO_3(s) + 2\,CH_3CO_2H(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$
(b) $Ca(OH)_2(s) + 2\,NH_4^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,NH_3(aq) + 2\,H_2O(l)$
(c) $BaF_2(s) + 2\,H_3O^+(aq) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\,HF(aq) + 2\,H_2O(l)$

Agua dura

33. Escriba una ecuación que muestre cómo se ablanda el agua de dureza permanente con cal viva.

34. Escriba una ecuación que muestre cómo se ablanda el agua de dureza permanente con amoníaco.

35. Una muestra de agua dura contiene 185,0 ppm HCO_3^- y todos los cationes asociados con HCO_3^- son Ca^{2+}.
(a) ¿Cuál es el valor de $[Ca^{2+}]$, expresada en partes por millón?
(b) ¿Cuál es el valor de $[Ca^{2+}]$, expresada en miligramos por litro?
(c) ¿Cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ son necesarios para ablandar $1{,}00 \times 10^6$ g de esta agua?

36. Para la muestra de agua dura del Ejercicio 35,
(a) ¿cuántos gramos de $CaCO_3$ precipitarían al ablandar con $Ca(OH)_2$ $1{,}00 \times 10^6$ g de esta agua?
(b) Demuestre que la mitad del Ca^{2+} del $CaCO_3$ proviene del $Ca(OH)_2$ utilizado para ablandar el agua y la otra mitad del agua propiamente dicha.

37. Una muestra de agua dura se pasa por una resina intercambiadora de cationes que sustituye los cationes por H_3O^+. Después de pasar por la resina el agua tiene pH = 2,37. Suponga que todos los cationes del agua son Ca^{2+} y determine la dureza expresada como ppm de Ca^{2+}.

38. Una muestra de agua tiene una dureza debida solamente a $CaSO_4$. Cuando se pasa este agua a través de una resina intercambiadora de aniones, los iones SO_4^{2-} se reemplazan por OH^-. Una muestra de 25,00 mL del agua así tratada requiere para su valoración 22,42 mL de H_2SO_4 $1{,}00 \times 10^{-3}$ M. ¿Qué dureza tiene este agua, expresada en partes por millón de $CaSO_4$? Suponga que el agua tiene una densidad de 1,00 g/mL.

39. ¿Qué masa del precipitado conocido como cerco de las bañeras se formará si 32,1 L de agua que tienen 82,6 ppm de Ca^{2+} se tratan con un exceso del jabón estearato de potasio, $CH_3(CH_2)_{16}COO^-K^+$?

40. Uno de los componentes del cerco de las bañeras es el palmitato de magnesio, $Mg(CH_3(CH_2)_{14}CO_2)_2$. Una disolución saturada de palmitato de magnesio contiene 80 ppm de $Mg^{2+}(aq)$. ¿Cuál es el K_{sp} del palmitato de magnesio?

Aluminio, un metal del Grupo 13

41. Escriba las ecuaciones químicas que representen
(a) la reacción del Al(s) con el HCl(aq),
(b) la reacción de aluminio sólido con NaOH(aq),
(c) la oxidación de Al(s) a $Al^{3+}(aq)$ mediante una disolución acuosa de ácido sulfúrico. El producto de la reducción es $SO_2(g)$.

42. Escriba las posibles reacciones para
(a) la reacción del Al(s) con el $Br_2(l)$,
(b) la producción de Cr a partir del $Cr_2O_3(s)$ mediante la reacción de la termita, utilizando Al como agente reductor,
(c) la separación de las impurezas de Fe_2O_3 en el mineral bauxita.

43. En algunos extintores de incendios de espuma, los reactivos son $Al_2(SO_4)_3(aq)$ y $NaHCO_3(aq)$. Cuando se activa el extintor, los reactivos se mezclan produciéndose $Al(OH)_3(s)$ y $CO_2(g)$. La espuma de $Al(OH)_3-CO_2$ apaga el fuego. Escriba una ecuación iónica neta que represente esta reacción.

44. Algunas levaduras para cocinar contienen los sólidos $NaHCO_3$ y $NaAl(SO_4)_2$. Cuando se añade agua a esta mezcla, se forman entre otros los productos $CO_2(g)$ y $Al(OH)_3(s)$. Escriba las posibles ecuaciones iónicas netas para la formación de estos dos productos.

45. El aluminio presenta la máxima resistencia a la corrosión a pH comprendido entre 4,5 y 8,5. Explique la consistencia de esta observación con otras propiedades del aluminio vistas en el texto.

46. Describa una serie de reacciones químicas *sencillas* que podrían utilizarse para determinar si una muestra metálica es Aluminio 2S (99,2 % de aluminio) o magnalio (70% de Al, 30% de Mg). Se permite destruir la muestra metálica durante las pruebas.

47. En la purificación del mineral bauxita, etapa preliminar en la producción del aluminio, se puede transformar el $[Al(OH)_4]^-(aq)$ en $Al(OH)_3(s)$ haciendo pasar $CO_2(g)$ a través de la disolución. Escriba una ecuación para la reacción que tiene lugar. ¿Podría utilizarse HCl(aq) en vez de $CO_2(g)$? Justifique su respuesta.

48. En 1825 Hans Oersted obtuvo cloruro de alumino haciendo pasar cloro sobre una mezcla caliente de carbono y óxido de aluminio. En 1827, Friedrich Wöhler obtuvo aluminio calentando cloruro de alumino con potasio. Escriba ecuaciones posibles para estas reacciones.

49. Un procedimiento de obtención de un alumbre de aluminio y potasio recomienda disolver una hoja de aluminio en $KOH(aq)$ y tratar la disolución resultante con $H_2SO_4(aq)$. El alumbre cristaliza de esta disolución. Escriba ecuaciones posibles para estas reacciones.

50. Los manuales y listados de productos químicos no tienen entradas con las fórmulas $Al(HCO_3)_3$ y $Al_2(CO_3)_3$. Explique porque no existen estos compuestos.

Estaño y plomo, metales del Grupo 14

51. Escriba ecuaciones químicas aceptables para **(a)** la disolución del óxido de plomo(II) en ácido nítrico; **(b)** el calentamiento de $SnCO_3(s)$; **(c)** la reducción del óxido de plomo(II) mediante carbono; **(d)** la reducción de $Fe^{3+}(aq)$ a $Fe^{2+}(aq)$ por $Sn^{2+}(aq)$; **(e)** formación del sulfato de plomo(II) durante la tostación a alta temperatura del sulfuro de plomo(II).

52. Escriba las ecuaciones químicas posibles para obtener cada uno de los siguientes compuestos a partir del material de partida indicado. Indique los reactivos (ácidos, bases, sales) y equipo habitualmente disponible en el labotratorio necesarios para cada reacción. **(a)** $SnCl_2$ a partir de SnO; **(b)** $SnCl_4$ a partir de Sn; **(c)** $PbCrO_4$ a partir de PbO_2.

53. El óxido de plomo, PbO_2, es un buen agente oxidante. Utilice los datos adecuados del Apéndice D para determinar si el $PbO_2(s)$ en una disolución con $[H_3O^+] = 1$ M es un agente oxidante capaz de llevar a cabo las siguientes oxidaciones hasta el punto que la concentración de la especie a oxidar disminuya a una milésima parte de su valor inicial.
(a) Fe^{2+}(1 M) a Fe^{3+}
(b) SO_4^{2-}(1 M) a $S_2O_8^{2-}$
(c) Mn^{2+}(1×10^{-4} M) a MnO_4^-

54. El ion estaño(II), Sn^{2+}, es un buen agente reductor. Utilice los datos del Apéndice D para determinar si el Sn^{2+} es un agente reductor capaz de reducir **(a)** I_2 a I^-; **(b)** Fe^{2+} a $Fe(s)$; **(c)** Cu^{2+} a $Cu(s)$; **(d)** $Fe^{3+}(aq)$ a $Fe^{2+}(aq)$. Suponga que todos los reactivos y productos están en sus estados estándar.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

55. El punto de fusión del $NaCl(s)$ es 801 °C mucho más alto que el del $NaOH$ (322 °C). Se consume más energía para fundir y mantener fundido el NaCl que el NaOH. Sin embargo el proceso preferido en la industria para obtener sodio es la electrólisis de $NaCl(l)$ en vez de $NaOH(l)$. Indique el motivo o motivos de ello.

56. Cuando se calienta al aire una muestra de Mg de 0,200 g, se obtienen 0,315 g de producto. Suponga que todo el Mg aparece en forma de producto.
(a) Si el producto fuese MgO puro, ¿qué masa se habría obtenido?
(b) Demuestre que los 0,315 g de producto pueden ser una mezcla de MgO y Mg_3N_2.
(c) ¿Cuál será el porcentaje en masa del MgO en la mezcla $MgO–Mg_3N_2$ producto?

57. Comente si es posible utilizar una reacción similar a la reacción (22.3) para producir **(a)** metal litio a partir de LiCl y **(b)** metal cesio a partir de CsCl, con Na(l) como agente reductor en ambos casos.
(*Sugerencia:* utilice los datos de la Tabla 22.2.)

58. Para la reacción de la termita,
(a) utilice los datos del Apéndice D para calcular $\Delta H°$ a 298 K de la reacción

$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

(b) escriba una ecuación para la reacción en la que el $Fe_2O_3(s)$ sustituye al $MnO_2(s)$ y calcule $\Delta H°$ para esta reacción;
(c) demuestre que si el Fe_2O_3 sustituyese al MgO la reacción sería *endotérmica.*

59. Calcule el valor de $E°$ para la reducción del $Li^+(aq)$ a $Li(s)$ utilizando los datos del Apéndice D (Tabla D.2) y compare el valor obtenido con el dado en la Tabla 22.2.

60. Se lleva a cabo la electrólisis de 0,250 L de $MgCl_2$ 0,220 M hasta recoger 104 mL de gas (mezcla de H_2 y vapor de agua) a 23 °C y 748 mmHg. ¿Precipitará el $Mg(OH)_2(s)$ si la electrólisis se lleva a cabo hasta este punto? (Como presión de vapor de la disolución utilice 21 mmHg.)

61. Cierta muestra de agua contiene 56,9 ppm SO_4^{2-} y 176 ppm HCO_3^-, con Ca^{2+} como único catión.
(a) ¿Cuántas partes por millón de Ca^{2+} contiene el agua?
(b) ¿Cuántos gramos de CaO se consumen al eliminar el HCO_3^- de 602 kg de agua?
(c) Demuestre que el Ca^{2+} que permanece en el agua después del tratamiento descrito en **(b)** puede eliminarse añadiendo Na_2CO_3.
(d) ¿Cuántos gramos de Na_2CO_3 se necesitan para la precipitación aludida en **(c)**?

62. Una célula para obtener Al del tipo mostrado en la Figura 22.12 opera a una corriente de $1{,}00 \times 10^5$ A y a un voltaje de 4,5 V. La eficiencia de la célula para producir una transformación química utilizando una energía eléctrica es del 38%. (El resto de la energía eléctrica se disipa en la célula como energía térmica).
(a) ¿Qué masa de Al puede producirse en esta célula en 8,00 h?

(b) Si la energía eléctrica necesaria para hacer trabajar la célula se obtiene quemando carbón (85% de C; calor de combustión del C = 32,8 kJ/g) en una planta térmica con una eficiencia del 35%, ¿qué masa de carbón debe quemarse para obtener la masa de Al calculada en el apartado (a)?

63. Utilice los datos del Apéndice D (Tabla D.2) y $\Delta G_f^\circ[Al_2O_3(l)] = -1520$ kJ mol^{-1} para estimar el voltaje mínimo necesario para llevar a cabo la electrólisis de Al_2O_3 en el proceso Hall-Héroult (22.23). Demuestre que la oxidación del ánodo de grafito a $CO_2(g)$ hace posible que la electrólisis se lleve a cabo a un voltaje inferior que si la reacción de electrólisis fuese $Al_2O_3(l) \longrightarrow 2\,Al(l) + \frac{3}{2}\,O_2(g)$.

64. Una disolución acuosa saturada de $Pb(NO_3)_2$ a 20 °C mantiene una humedad relativa del 97%. ¿Cuál debe ser la composición de esta disolución, expresada como g $Pb(NO_3)_2$/100,0 g H_2O?

65. Utilice la información de este capítulo y de otras partes del texto para explicar por qué no existen ni el $PbBr_4$ ni el PbI_4.

66. Para evitar la oxidación de las disoluciones acuosas de Sn^{2+} a Sn^{4+} expuestas al aire, se mantiene un poco de estaño metálico en contacto con el Sn^{2+}(aq). Indique cómo ayuda esto a impedir la oxidación.

67. La disolución de $MgCO_3(s)$ en $NH_4^+(aq)$ puede representarse como

$$MgCO_3(s) + NH_4^+(aq) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) + NH_3(aq)$$

Calcule la solubilidad molar del $MgCO_3$ en cada una de las siguientes disoluciones: **(a)** NH_4Cl(aq) 1,00 M; **(b)** una disolución reguladora que es 1,00 M en NH_3 y 1,00 M en NH_4Cl; **(c)** una disolución reguladora que es 0,100 M en NH_3 y 1,00 M en NH_4Cl.

68. Demuestre que, en principio, el Na_2CO_3(aq) puede transformarse casi por completo en NaOH(aq) mediante la reacción

$$Ca(OH)_2(s) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,NaOH(aq)$$

69. Suponga que el empaquetamiento de los átomos esféricos en los metales cristalinos es el mismo para el Li, Na y K, y explique por qué el Na tiene una densidad mayor que los *otros dos*, Li y K.
(*Sugerencia:* utilice los datos de la Tabla 22.2.)

70. ¿Cómo será la energía reticular del MgS(s) en comparación con la del MgO(s), mayor, menor o del mismo orden? Calcule las energías reticulares utilizando los datos dados en distintas partes de este texto y sabiendo que la energía del proceso $S^-(g) + e^- \longrightarrow S^{2-}(g)$ es 456 kJ.

Problemas de seminario

71. En el Capítulo 21 se estudió la relación entre los potenciales de electrodo y los datos termodinámicos. De hecho, es posible calcular potenciales de electrodo a partir de datos termodinámicos tabulados (muchos de los cuáles se han obtenido a su vez a partir de medidas electroquímicas). Para demostrarlo y para continuar la explicación del apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 22.1, combine las tres etapas de la oxidación del Li(s) con las correspondientes tres etapas de la reducción del H^+(1 M) a H_2(g). Obtenga ΔH° para la reacción global.
(a) Desprecie las variaciones de entropía que tienen lugar (es decir, suponga que $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$), y estime el valor de $E^\circ_{Li^+/Li}$.
(b) Combine el valor calculado para ΔH° con un valor de ΔS° para obtener otra estimación de $E^\circ_{Li^+/Li}$.
(*Sugerencia:* las energías de hidratación de Li^+(g) y H^+(g) cuando se forman disoluciones 1 M son −506 y −1079 kJ/mol, respectivamente. Utilice también los datos dados en distintas partes de este texto)

72. El lago Mono situado en el este de California, es un lago salado bastante especial. El lago no tiene emisarios; el agua sólo se pierde por evaporación. La velocidad de evaporación sería suficiente para hacer descender el nivel del agua 1,22 m al año sino fuera por el agua dulce de fuentes subterráneas y arroyos procedentes de la vecina Sierra Nevada. Las principales sales del lago son cloruros, bicarbonatos y sulfatos de sodio. Una "receta" aproximada para imitar el agua del lago es disolver en 3,785 L de agua 18 cucharadas de bicarbonato de sodio, 10 cucharadas de cloruro de sodio y 8 cucharaditas de sal Epsom (sulfato de magnesio heptahidratado), aunque el agua del lago en realidad sólo tiene trazas del ion magnesio. Suponga que una cucharada de cualquiera de las sales pesa 10 g. (1 cucharada = 3 cucharaditas.)
(a) ¿Cuál es la salinidad aproximada del lago Mono, expresada en gramos de sal por litro? Compare esta salinidad con la del agua del mar, que es aproximadamente 0,438 M en NaCl y 0,0512 M en $MgCl_2$.
(b) Estime el pH aproximado del agua del lago Mono y compare el valor obtenido con el valor de pH observado de 9,8. En realidad, la receta del agua del lago también requiere un poco de bórax, ¿cómo se modifica el pH por su presencia? [El bórax es una sal de sodio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, relacionada con el ácido bórico que es un ácido débil monoprótico ($pK_a = 9{,}25$), descrito en la Sección 23.6.]
(c) El lago Mono tiene unas formaciones calizas muy raras denominadas *travertino*. Aparece en las fuentes subterráneas y sólo crece bajo el agua, aunque a veces rebasa el nivel del lago por haberse formado cuando éste era más alto. Explique como se forma el travertino.
(*Sugerencia:* ¿qué reacción o reacciones químicas intervienen?)





Ejercicios multimedia

73. Los metales alcalinos se describen como los elementos más reactivos químicamente. La película sobre **El sodio y el potasio en el agua** (*e-Capítulo 22.1*) muestra ejemplos de reacciones muy fuertes. Basándose en los principios descritos en esta sección y en las propiedades atómicas y termodinámicas, explique las diferencias de reactividad que se observan entre el sodio y el potasio.

74. En el *e-Capítulo 22.1* se muestran modelos moleculares de dos jabones alcalinos. Describa las diferencias en las estructuras de estas moléculas y explique a qué se deben sus diferentes propiedades macroscópicas y aplicaciones.

75. Utilice la actividad sobre **Solubilidad de los compuestos iónicos** (*e-Capítulo 22.2*) para comparar las solubilidades de los compuestos de los metales pertenecientes a los grupos 1 y 2. **(a)** ¿Qué observaciones generales pueden hacerse sobre las diferencias de solubilidad de los dos grupos de metales? **(b)** ¿De qué propiedades atómicas dependen estas diferencias?

76. La película sobre la **Termita** (*e-Capítulo 22.4*) ilustra los cambios energéticos relacionados con la oxidación del aluminio metálico. ¿Qué información suministra la reacción de la termita sobre los requisitos para producir aluminio metálico a partir de sus minerales?

77. La película sobre la **Formación del bromuro de aluminio** (*e-Capítulo 22.4*) describe el estado físico de este compuesto. A partir de esta descripción y de la estructura molecular mostrada en el modelo del Al_2Br_6, prediga las diferencias entre las propiedades físicas del bromuro de aluminio y las de otros compuestos iónicos del aluminio (Al_2O_3, $Al(OH)_3$, AlF_3).

23 Elementos de los grupos principales II. No metales

Contenido



El bromo, un no metal, se utiliza como reactivo en la síntesis de ignífugos para plásticos.

Hemos visto ya muchos aspectos de la química de los no metales. En el Capítulo 8 se vio que los gases principales de la atmósfera (N_2, O_2 y Ar) son no metales y que algunos de los componentes importantes presentes en la atmósfera en pequeñas cantidades (por ejemplo, los óxidos de carbono, nitrógeno y azufre) son compuestos de no metales. También han aparecido varios ejemplos de reacciones químicas de no metales que son importantes en la naturaleza o en la industria, como en la fijación natural y artificial del nitrógeno, la disminución del ozono estratosférico y la formación de la lluvia ácida. En este capítulo nos centraremos enteramente en los no metales y describiremos su comportamiento de un modo sistemático.

Después de examinar brevemente un grupo especial de no metales, los gases nobles, se estudiará en primer lugar el grupo más activo de los no metales, los halógenos. Se continuará entonces a través de la tabla periódica de derecha a izquierda, dirigiéndose hacia los elementos con un creciente carácter metálico. Este enfoque será opuesto al del Capítulo 22, en el que se comen-

zó con los elementos más metálicos (Grupo 1) para pasar a los elementos con un mayor carácter no metálico. En nuestro estudio se insistirá en los conceptos fundamentales de las propiedades atómicas, físicas y termodinámicas; el enlace y la estructura; la química ácido-base y los estados de oxidación, reacciones redox y electroquímica.

23.1 Grupo 18. Los gases nobles

Los elementos del Grupo 18 se aislaron al final del siglo XIX y ahora se denominan *gases nobles*. Su obtención y aplicaciones se vieron en la Sección 8.4. Inicialmente se encontró que eran químicamente inertes y esta inercia aparente ayudó a proporcionar un marco teórico para la teoría del enlace de Lewis.

En los años treinta, Linus Pauling llevó a cabo cálculos teóricos indicando que el xenón debería formar los compuestos óxido y fluoruro, pero los intentos de sintetizarlos fracasaron en aquel momento. En 1962, N. Bartlett y D. H. Lohmann descubrieron que el O_2 y el PtF_6 eran capaces de unirse con razón molar 1:1 formándose el compuesto O_2PtF_6. Las propiedades de este compuesto indicaban que era iónico: $[O_2]^+[PtF_6]^-$. La energía necesaria para arrancar un electrón del O_2 es 1177 kJ/mol, casi igual a la primera energía de ionización del Xe. El tamaño del átomo de Xe es también aproximadamente igual al de la molécula diatómica de oxígeno. Así que se pensó en la posible existencia del compuesto $XePtF_6$. Bartlett y Lohmann consiguieron obtener un sólido cristalino amarillo con esta composición*.

Poco después, se sintetizaron en distintos lugares varios compuestos de los gases nobles. En general, las condiciones necesarias para formar compuestos de gases nobles son, como Pauling predijo,

- un átomo de gas noble que pueda ionizarse fácilmente (por consiguiente con número atómico alto), y
- átomos muy electronegativos (como F u O) para unirse a él.

Se han sintetizado compuestos de xenón en cuatro posibles estados de oxidación.

	+2	+4	+6	+8
Ejemplos:	XeF_2	XeF_4, $XeOF_2$	XeF_6, XeO_3	XeO_4, H_4XeO_6

Modelos del XeF_2 y XeF_4

Como es difícil oxidar al Xe hasta estos estados de oxidación positivos, se puede esperar que los compuestos de xenón se reduzcan fácilmente, siendo por tanto agentes oxidantes potentes. Por ejemplo en disolución acuosa ácida

$$XeF_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(aq) \qquad E^\circ = +2{,}64\ V$$

El valor grande de E° significa que el XeF_2 no es muy estable en disolución acuosa, el XeF_2 oxida al agua, obteniéndose $O_2(g)$.

$$\begin{array}{ll} \textit{Reducción:} & 2\,\{XeF_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(aq)\} \\ \textit{Oxidación:} & 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H^+(aq) + O_2(g) + 4\,e^- \\ \hline \textit{Global:} & 2\,XeF_2(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Xe(g) + 4\,HF(aq) + O_2(g) \end{array}$$

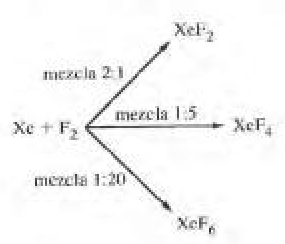
$$\begin{aligned} E^\circ_{cel} &= E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) \\ &= E^\circ_{XeF_2/Xe} - E^\circ_{O_2/H_2O} \\ &= 2{,}64\ V - (1{,}229\ V) = 1{,}41\ V \end{aligned}$$

* Con posterioridad se ha establecido que este sólido es más complicado de lo que se pensó en un principio. Tiene la fórmula $Xe(PtF_6)_n$, donde n está comprendido entre 1 y 2.



▲ Cristales de tetrafluoruro de xenón ampliados.

El xenón sólo reacciona directamente con el F_2. Cuando se calienta una mezcla de estos gases a 400 °C, en un recipiente cerrado de níquel, los productos dependen de la relación molar Xe/F_2.



Los fluoruros XeF_2, XeF_4 y XeF_6 son sólidos cristalinos incoloros, estables si se mantienen alejados del agua. Los óxidos de Xe se obtienen a partir de los fluoruros. El XeO_3 es un sólido blanco y explosivo y el XeO_4 es un gas incoloro y explosivo. La formas de los tres fluoruros del xenón pueden explicarse utilizando la teoría RPECV, los resultados obtenidos se resumen en la Figura 23.1. La estructura del XeF_6 se describe como octaédrica distorsionada debido a la presencia de un par solitario de electrones. La predicción de una forma no octaédrica para el XeF_6 fue uno de los grandes éxitos de la teoría RPECV.

▶ Se requieren siete orbitales para situar a los siete pares de electrones del XeF_6; por consiguiente, se utilizan orbitales híbridos sp^3d^3 para describir el enlace según el modelo de enlace de valencia.

Para explicar las formas indicadas por la teoría RPECV (o los datos experimentales cuando se conoce la estructura) utilizando el método del enlace de valencia, la teoría de enlace basada en la hibridación de orbitales, son necesarios los orbitales híbridos sp^3d para XeF_2, sp^3d^2 para XeF_4 y sp^3d^3 para XeF_6. Sin embargo, las energías y longitudes de enlace observadas en estos fluoruros y la gran energía necesaria para excitar un electrón de un orbital $5p$ a un orbital $5d$ (estimada en 1000 kJ mol^{-1}), plantean dudas acerca de la participación de los orbitales d en la formación de enlaces. Se pueden construir orbitales moleculares sin participación de los orbitales $5d$ del xenón, pero la forma más simple de esta descripción no explica la forma no octaédrica del XeF_6. Esta situación resalta la precaución con que deben examinarse las teorías aproximadas del enlace químico.

23.2 Grupo 17. Los halógenos

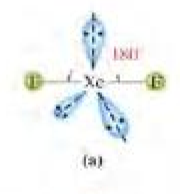
Los halógenos existen como moléculas diatómicas, representadas por X_2, donde X es un símbolo genérico de un átomo de halógeno. El que estos elementos se encuentren como moléculas diatómicas no polares justifica sus puntos de fusión y ebullición relativamente bajos (Tabla 23.1). Como era de esperar, los puntos de fusión y ebullición aumentan desde el miembro del grupo más pequeño y más ligero, el flúor, hasta el más grande y pesado, el yodo.

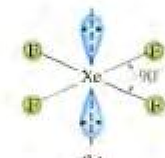
Por otra parte, la reactividad química hacia otros elementos y compuestos aumenta en sentido *opuesto*, siendo el más reactivo el flúor y el menos reactivo el yodo. El flúor es el más electronegativo de todos los elementos y tiene un radio atómico pequeño. Los enlaces iónicos entre el flúor y los iones metálicos y la mayor parte de los enlaces covalentes entre el flúor y otros átomos no metálicos son fuertes*. Esta tendencia a formar enlaces fuertes con otros átomos hace que el F_2 sea una sustancia muy reactiva. Por otra parte,

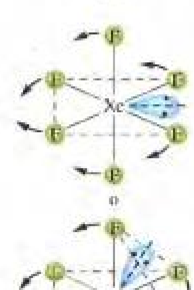
* El enlace flúor-flúor más débil de lo esperado en el F_2 (159 kJ mol^{-1}) se debe probablemente a las repulsiones entre los núcleos de flúor y entre los electrones $2p$ de pares solitarios. Ambas repulsiones son bastante fuertes debido al pequeño radio atómico del flúor. La debilidad del enlace flúor-flúor contribuye a la reactividad del F_2.

TABLA 23.1 Elementos del Grupo 17. Los halógenos

	Flúor (F)	Cloro (Cl)	Bromo (Br)	Iodo (I)
Forma física a temperatura ambiente	Gas amarillo pálido	Gas verde amarillento	Líquido rojo oscuro	Sólido negro violáceo
Punto de fusión, °C	−220	−101	−7,2	114
Punto de ebullición, °C	−188	−35	58,8	184
Configuración electrónica	$[He]2s^22p^5$	$[Ne]3s^23p^5$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
Radio covalente, pm	71	99	114	133
Radio iónico (X^-), pm	133	181	196	220
Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	1681	1251	1140	1008
Afinidad electrónica, kJ mol^{-1}	−328,0	−349,0	−324,6	−295,2
Electronegatividad	4,0	3,0	2,8	2,5
Potencial estándar de electrodo, V ($X_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,X^-$)	2,866	1,358	1,065	0,535







▲ FIGURA 23.1
Formas moleculares de los fluoruros de xenón según la teoría RPECV
(a) XeF_2. (b) XeF_4. (c) XeF_6.

los átomos de iodo, debido a su mayor tamaño y a su menor electronegatividad, forman enlaces iónicos y covalentes más débiles que los otros halógenos. El I_2 es menos reactivo que los otros halógenos. Es de esperar que el astato ($Z = 85$) sea también un elemento halógeno. Como es un elemento radioactivo con isótopos de vida corta, sólo se han llegado a obtener 0,05 µg. Sin embargo, su comportamiento químico parece similar al del yodo.

Gran parte de la química de reacciones de los halógenos implica reacciones de oxidación-reducción en disolución acuosa. Para estas reacciones, los potenciales estándar de electrodo son las mejores guías de la reactividad de los halógenos. Entre las propiedades de los halógenos de la Tabla 23.1 están los potenciales para la semirreacción

$$X_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,X^-(aq)$$

Según este potencial, el flúor es claramente el elemento más reactivo del grupo ($E° = 2{,}866$ V). Es el elemento que muestra la mayor tendencia a ganar electrones y, por consiguiente, el que se reduce más fácilmente. Conocido este hecho, no es sorprendente que el flúor aparezca en forma natural solamente en combinación con otros elementos, y solamente como ion fluoruro, F^-. Aunque el cloro y el bromo pueden existir en varios estados de oxidación positivos, en sus compuestos naturales sólo aparecen como iones cloruro y bromuro. Sin embargo, podemos encontrar en la naturaleza compuestos en los que el yodo está en un estado de oxidación positivo (como ion yodato, IO_3^-, en el $NaIO_3$). En el caso del yodo, la tendencia del I_2 a reducirse a I^- no es especialmente grande ($E° = 0{,}535$ V).

Diagramas de potenciales de electrodo

Para resumir las tendencias de reducción de los metales de los grupos principales y sus iones bastan uno o, a lo sumo, unos pocos valores de $E°$, que pueden incluirse fácilmente en tablas como las del Apéndice D. Sin embargo, la química de oxidación-reducción de algunos no metales es mucho más rica e implica un gran número de valores de $E°$. Los *diagramas de potenciales de electrodo* son especialmente útiles en estos casos porque permiten resumir datos de $E°$. En la Figura 23.2 se muestran diagramas parciales para el cloro. En estos diagramas, se conectan mediante una línea las especies inicial (situada a la izquierda, estado de oxidación más alto) y final (a la derecha, estado de oxidación más bajo) en una reducción y se indica sobre esta línea el correspondiente valor de $E°$. El Ejemplo 23.1 ilustra el método a seguir cuando se desea calcular el valor de $E°$ para una reducción que implica especies no conectadas por una línea.

Medio ácido ([H⁺] = 1 M):

+7 +5 +3 +1 0 −1

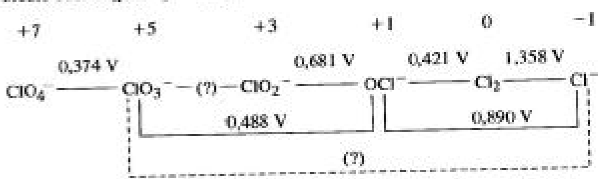
1,189 V 1,181 V 1,645 V 1,611 V 1,358 V

ClO_4^- — ClO_3^- — $HClO_2$ — HOCl — Cl_2 — Cl^-

(?)

1,450 V

Medio básico ([OH⁻] = 1 M):



▲ **FIGURA 23.2 Diagramas de potenciales estándar de electrodo para el cloro**
Los números en rojo son los estados de oxidación del átomo de cloro. Los valores de $E°$ se escriben sobre las líneas que conectan la especie que se reduce, a la izquierda, y la especie reducida, a la derecha. Todos los reactivos y productos tienen actividad unidad. Los ácidos débiles $HClO_2$ y HOCl se forman en disolución ácida, gracias a la basicidad de los iones ClO_2^- y OCl^-.

EJEMPLO 23.1

Determinación del valor de E° para una semirreacción a partir de un diagrama de potenciales de electrodo. Determine el valor de $E°$ para la reducción del ClO_3^- a ClO_2^- en medio básico, marcado con una interrogación en la Figura 23.2 .

Solución

Se desea obtener el valor de $E°$ para la semirreacción de reducción $ClO_3^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow ClO_2^- + 2\,OH^-$. A continuación se muestran dos semirreacciones de la Figura 23.2, junto con sus correspondientes valores de $E°$ y $\Delta G°$ (es decir, $-nFE°$).

$$ClO_3^- + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow OCl^- + 4\,OH^- \qquad E° = 0{,}488\text{ V}; \qquad \Delta G° = -4F \times 0{,}488\text{ V}$$

$$ClO_2^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow OCl^- + 2\,OH^- \qquad E° = 0{,}681\text{ V}; \qquad \Delta G° = -2F \times 0{,}681\text{ V}$$

RECUERDE ►
que los electrones tienen que cancelarse cuando se obtiene una ecuación redox combinando una semiecuación de reducción y otra de oxidación. Sin embargo, los electrones no tienen porque cancelarse cuando sólo se combinan semiecuaciones de reducción. La semiecuación resultante si debe tener ajustados los números de átomos y las cargas.

Recuerde que cuando se combinan dos o más semirreacciones para obtener otra *semirreacción*, no se puede simplemente sumar o restar los valores de $E°$, pero si se pueden sumar los de $\Delta G°$ (Sección 21.3). Para obtener la semiecuación deseada hay que invertir la segunda de estas semiecuaciones y cambiar el signo de su $\Delta G°$.

$$ClO_3^- + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow OCl^- + 4\,OH^- \qquad \Delta G° = -4F \times 0{,}488\text{ V}$$

$$OCl^- + 2\,OH^- \longrightarrow ClO_2^- + H_2O + 2\,e^- \qquad \Delta G° = +2F \times 0{,}681\text{ V}$$

$$ClO_3^- + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow ClO_2^- + 2\,OH^- \qquad \Delta G° = F(2 \times 0{,}681 - 4 \times 0{,}488)\text{ V}$$

La ecuación $\Delta G° = -nFE°$, también se puede escribir para la semirreacción deseada, obteniéndose la expresión

$$\Delta G° = -2FE° = F\left[(2 \times 0{,}681) - (4 \times 0{,}488)\right]\text{V}$$

$$E° = \frac{F\left[(2 \times 0{,}681) - (4 \times 0{,}488)\right]\text{V}}{-2F} = 0{,}295\text{ V}$$

Ejemplo práctico A: Determine el valor de $E°$ correspondiente a la línea de trazos de la Figura 23.2 que une ClO_3^- y Cl^- en medio básico.

Ejemplo práctico B: Determine el valor de $E°$ correspondiente a la línea de trazos de la Figura 23.2 que une ClO_3^- y Cl_2 en medio ácido.

Obtención y aplicaciones de los halógenos

Aunque se conoce la existencia del *flúor* desde comienzos del siglo XIX, nadie había sido capaz de idear una reacción química para extraer el elemento de sus compuestos. Finalmente, en 1886, H. Moissan obtuvo $F_2(g)$ mediante una reacción de electrólisis. El método de Moissan, que todavía es el único método importante en la industria, implica la electrólisis de HF disuelto en KHF_2 fundido.

El ion hidrógeno difluoruro del KHF_2 tiene un enlace de hidrógeno fuerte, con un H^+ intermedio entre los dos iones F^-, $[F—H—F]^-$. ▶

$$2\,HF \xrightarrow[KF \cdot 2HF(l)]{\text{electrólisis}} H_2(g) + F_2(g) \qquad (23.1)$$

consistente en las reacciones de electrodo:

$$\textit{Ánodo:} \qquad 2\,F^- \longrightarrow F_2(g) + 2\,e^-$$

$$\textit{Cátodo:} \qquad 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Moissan también desarrolló el horno eléctrico y por estos logros recibió el premio Nobel de química en 1906. Sin embargo, permanecía el reto de obtener flúor mediante una reacción química. En 1986, un siglo después de que Moissan aislase el flúor, se anunció la síntesis química del flúor (*véase* el Ejercicio 22).

Aunque el *cloro* puede obtenerse mediante reacciones químicas, la electrólisis de NaCl(aq) es el método industrial habitual, como ya se ha comentado (*véase* la Sección 21.8). La reacción de electrólisis es

$$2\,Cl^-(aq) + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2\,OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \qquad (23.2)$$



▲ **Formaciones de sal en el mar Muerto**
Las grandes concentraciones de sal del mar Muerto hacen que sea una buena fuente de bromo y otros productos químicos.

El *bromo* puede extraerse del agua del mar, donde se encuentra en concentraciones de aproximadamente 70 ppm como Br^-, o de disoluciones salinas en tierra firme, donde también se encuentra. Se ajusta el pH del agua del mar o de la disolución salina a 3,5 y se trata con $Cl_2(g)$, que oxida el Br^- a Br_2, según la reacción de desplazamiento

$$Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq) \qquad E°_{cel} = 0{,}293\,V \qquad (23.3)$$

El Br_2 liberado se separa del agua del mar mediante una corriente de aire o de la disolución salina o salmuera mediante vapor de agua. Esto proporciona un vapor con bromo diluido que puede concentrarse por varios métodos.

Algunas plantas marinas como las algas absorben y concentran I^- de forma selectiva en presencia de Cl^- y Br^-. El *yodo* se obtiene de estas plantas en cantidades pequeñas. En los Estados Unidos, el I_2 se obtiene de las salmueras terrestres mediante un proceso similar al de la producción de Br_2. Otra fuente natural abundante de yodo es el $NaIO_3$, del que hay grandes depósitos en Chile. Como el estado de oxidación del yodo debe reducirse de +5 en el IO_3^- a 0 en el I_2, es necesario un agente reductor para la transformación de IO_3^- a I_2. Con este fin se utilizan disoluciones acuosas del hidrógeno sulfito de sodio (bisulfito), en la primera parte de un procedimiento de dos etapas, seguido por la reacción de I^- con más IO_3^- para producir I_2.

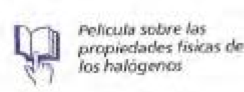


▲ **Prueba del Br^-(aq)**
La reacción (23.3) se utiliza en el laboratorio como prueba cualitativa. El Br_2 liberado se extrae con un disolvente orgánico (en este caso $CHCl_3$).

$$IO_3^-(aq) + 3\,HSO_3^-(aq) \longrightarrow I^-(aq) + 3\,SO_4^{2-}(aq) + 3\,H^+(aq) \qquad (23.4)$$

$$5\,I^-(aq) + IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 3\,H_2O(l) \qquad (23.5)$$

Los halógenos forman una gran variedad de compuestos útiles, que se obtienen a partir de ellos. Todos los halógenos se utilizan para preparar compuestos orgánicos halogenados. Por ejemplo, el flúor elemental se utiliza para producir compuestos tales como politetrafluoretileno, que es el plástico denominado teflón. El flúor ha sido utilizado para obtener los refrigerantes clorofluorocarbonos (CFCs), pero la producción de CFCs está



Película sobre las propiedades físicas de los halógenos

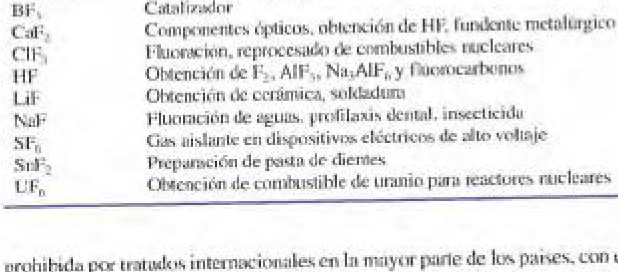


TABLA 23.2 Compuestos inorgánicos importantes del flúor

Compuesto	Aplicaciones
Na_3AlF_6	Obtención de aluminio
BF_3	Catalizador
CaF_2	Componentes ópticos, obtención de HF, fundente metalúrgico
ClF_3	Fluoración, reprocesado de combustibles nucleares
HF	Obtención de F_2, AlF_3, Na_3AlF_6 y fluorocarbonos
LiF	Obtención de cerámica, soldadura
NaF	Fluoración de aguas, profilaxis dental, insecticida
SF_6	Gas aislante en dispositivos eléctricos de alto voltaje
SnF_2	Preparación de pasta de dientes
UF_6	Obtención de combustible de uranio para reactores nucleares

prohibida por tratados internacionales en la mayor parte de los países, con el fin de reducir al mínimo el daño causado en la capa de ozono estratosférico por estos compuestos (*véase* la Sección 8.3). Ahora el flúor se utiliza para obtener los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), que son compuestos alternativos a los CFCs, mucho más respetuosos con el medio ambiente. Los compuestos orgánicos con flúor tienden a ser inertes químicamente, y esta inercia los hace útiles como componentes en entornos químicos difíciles. El flúor es un elemento clave en muchos compuestos inorgánicos útiles. Algunos de estos compuestos y sus aplicaciones se indican en la Tabla 23.2.

El cloro elemental aparece en octavo lugar entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos, con una producción anual de aproximadamente 13 millones de toneladas. Tiene tres aplicaciones comerciales importantes: (1) la obtención de compuestos orgánicos clorados (alrededor del 70 por ciento), incluyendo el dicloruro de etileno, CH_2ClCH_2Cl, y el cloruro de vinilo, $CH_2{=}CHCl$ (monómero del cloruro de polivinilo o PVC); (2) como blanqueador en las industrias textiles y del papel y para el tratamiento del agua de piscinas, agua potable y residual (alrededor del 20 por ciento); (3) la obtención de compuestos inorgánicos conteniendo cloro (alrededor del 10 por ciento).

▶ La principal fuente industrial del HCl es la cloración de compuestos orgánicos, por ejemplo, $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$.

El bromo se utiliza para obtener compuestos orgánicos bromados. Algunos de ellos se emplean como ignífugos y pesticidas. Otros se utilizan mucho como tintes y fármacos. Un compuesto inorgánico importante del bromo es el AgBr, la principal sustancia sensible a la luz utilizada en las películas fotográficas.

El yodo tiene menos importancia comercial que el cloro, aunque el yodo y sus compuestos tienen aplicaciones como catalizadores, antisépticos y germicidas, y en la obtención de fármacos y de emulsiones fotográficas (como IAg).

Haluros de hidrógeno

Los haluros de hidrógeno han aparecido de vez en cuando en el texto. En disolución acuosa se les denomina *hidrácidos*. Con la excepción del HF, los hidrácidos son todos ácidos fuertes en agua. La inesperada debilidad del ácido HF(aq) se discute en la Sección 17.8.



▲ Cristal grabado con ácido fluorhídrico.

Una propiedad muy conocida del HF es su capacidad de grabar (y finalmente disolver) el vidrio. Esta reacción es similar a la reacción entre el HF y la sílice, SiO_2.

$$SiO_2(s) + 4\,HF(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + SiF_4(g) \qquad (23.6)$$

Debido a esta reacción, el HF debe almacenarse en recipientes especiales recubiertos de teflón o polietileno.

El fluoruro de hidrógeno se obtiene normalmente mediante un método visto en la Sección 22.1. Cuando una sal haluro (como la fluorita, CaF_2) se calienta con un ácido *no volátil* como el H_2SO_4(aq) concentrado, se obtienen una sal sulfato y el haluro de hidrógeno volátil.



$$CaF_2(s) + H_2SO_4(aq\ concd) \xrightarrow{\Delta} CaSO_4(s) + 2\,HF(g) \qquad (23.7)$$

Este método también sirve para obtener HCl(g), pero no sirve para obtener HBr(g) y HI(g). El motivo es que el H_2SO_4(aq) concentrado es un agente oxidante suficientemente bueno para oxidar el Br^- a Br_2 y I^- a I_2.

$$2\,NaBr(s) + 2\,H_2SO_4(aq\ concd) \xrightarrow{\Delta} Na_2SO_4(s) + 2\,H_2O(l) + Br_2(g) + SO_2(g) \qquad (23.8)$$

Podemos resolver el problema utilizando un ácido no volátil y *no oxidante* como el ácido fosfórico. Además todos los haluros de hidrógeno pueden formarse por combinación directa de los elementos.

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2\,HX(g) \qquad (23.9)$$

Sin embargo, la reacción entre el H_2(g) y el F_2(g) es muy rápida, llegando a ser explosiva en ciertas condiciones. La reacción entre H_2(g) y Cl_2(g) también es rápida (explosiva) en presencia de la luz (iniciada fotoquímicamente), aunque en la industria se produce algo de HCl de esta manera. La reacción entre Br_2(g) e I_2(g) tiene lugar más lentamente siendo necesario un catalizador.

TABLA 23.3 Energía Gibbs de formación de los haluros de hidrógeno a 298 K

	ΔG_f°, kJ mol^{-1}
HF(g)	−273,2
HCl(g)	−95,30
HBr(g)	−53,45
HI(g)	+1,70

En la Tabla 23.3 vemos que las energías Gibbs de formación estándar de HF(g), HCl(g) y HBr(g) son grandes y negativas, indicando que para estas sustancias la reacción (23.9) tiene lugar por completo. Por otra parte, para el HI(g) ΔG_f° tiene un valor pequeño y positivo. Esto indica que incluso a temperatura ambiente el HI(g) debería disociarse algo en sus elementos. Sin embargo, debido a una energía de activación alta, la reacción de disociación tiene lugar muy lentamente en ausencia de un catalizador, resultando que el HI(g) es estable a tamperatura ambiente.

EJEMPLO 23.2

Determinación de K_p para una reacción de disociación a partir de las energías Gibbs de formación. ¿Cuál es el valor de K_p para la disociación de HI(g) en sus elementos a 298 K?

Solución

La disociación de HI(g) en sus elementos es la reacción inversa de la de formación y ΔG° para la disociación tiene un valor *opuesto* al de ΔG_f° para el HI(g) dado en la Tabla 23.3.

$$HI(g) \longrightarrow \frac{1}{2}\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,I_2(s) \qquad \Delta G^\circ = -1{,}70\ kJ \qquad (23.10)$$

Ahora se puede utilizar la relación $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-(-1{,}70 \times 10^3\ J\ mol^{-1})}{8{,}3145\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 298\ K} = 0{,}686$$

$$K_p = e^{0{,}686} = 1{,}99$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es el valor de K_p para la disociación de HF(g) en sus elementos a 298 K?

Ejemplo práctico B: Utilice los datos de la Tabla 23.3 para determinar K_p y el porcentaje de disociación de HCl(g) en sus elementos a 298 K.

Oxoácidos y oxoaniones de los halógenos

El flúor, el elemento más electronegativo, adopta en sus compuestos el estado de oxidación −1. Los otros halógenos pueden tener varios estados de oxidación positivos (+1, +3, +5 y +7), cuando se unen a elementos más electronegativos como el oxígeno. Esta variedad de estados de oxidación ya ilustrada por los diagramas de potenciales de electrodo del cloro (Figura 23.2), también se pone de manifiesto en los oxoácidos de la Tabla 23.4. El cloro forma una serie completa de oxoácidos en todos estos estados de oxidación, pero el bromo y el yodo no lo hacen. Sólo se han aislado en forma pura unos pocos oxoácidos ($HClO_4$, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6); el resto sólo son estables en disolución acuosa.

TABLA 23.4 Oxoácidos de los halógenos[a]

Estado de oxidación del halógeno	Cloro	Bromo	Iodo
+1	HOCl	HOBr	HOI
+3	$HClO_2$	—	—
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4, H_5IO_6

[a]En todos estos ácidos los átomos de H están unidos a átomos de O y no al átomo central de halógeno, como se muestra para HOCl, HOBr y HOI. Para los otros ácidos serían representaciones más precisas HOClO (en vez de $HClO_2$), $HOClO_2$ (en vez de $HClO_3$) y así sucesivamente.

Hipoclorito, OCl^- (lineal)

Clorito, ClO_2^- (angular)

Clorato, ClO_3^- (piramidal-trigonal)

Perclorato, ClO_4^- (tetraédrico)

▶ Oxoaniones del cloro

Un agente oxidante que se puede preparar fácilmente para ser utilizado en el laboratorio es una disolución acuosa de cloro ("agua de cloro"), pero esta disolución tiene algo más que Cl_2. El $Cl_2(aq)$ se dismuta en HOCl(aq) y HCl(aq). Aunque la dismutación del Cl_2 no se produce espontáneamente en agua cuando los reactivos y productos están en sus estados estándar, la reacción sí tiene lugar con cierta extensión en disoluciones que no sean muy ácidas, como indican los valores de $E°$ y $\Delta G°$

Reducción: $Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$

Oxidación: $Cl_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,HOCl(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Global: $$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HOCl(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad (23.11)$$

$$E°_{cel} = E°_{Cl_2/Cl^-} - E°_{HOCl/Cl_2} = 1{,}358\ V - 1{,}611\ V = -0{,}253\ V$$

$$\Delta G° = -nFE° = 48{,}8\ kJ$$

Por el contrario la dismutación es espontánea en condiciones estándar en disolución básica.

Reducción: $Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$

Oxidación: $Cl_2(g) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,OCl^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^-$

Global: $$Cl_2(g) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow OCl^-(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l) \qquad (23.12)$$

$$E°_{cel} = E°_{Cl_2/Cl^-} - E°_{OCl^-/Cl_2} = 1{,}358\ V - 0{,}421\ V = 0{,}937\ V$$

$$\Delta G° = -nFE° = -181\ kJ$$

RECUERDE

que E_{Cl_2/Cl^-} es independiente del pH, pero no lo son E_{HOCl/Cl_2} y E_{OCl^-/Cl_2}. Estos potenciales se hacen menos negativos cuando el pH aumenta, haciendo que aumente E_{cel} y que ΔG sea menos positivo, llegando a hacerse negativo. Según el principio de Le Châtelier, cuanto sea menor $[H^+]$ (mayor $[OH^-]$), más favorecida está la reacción de dismutación. ▶



▲ **Blanqueo con el ion hipoclorito**
Las dos tiras de tela están muy manchadas con salsa de tomate. El agua pura (izquierda) no es capaz de eliminar las manchas. El NaOCl (derecha) blanquea (oxida) rápidamente los componentes coloreados de la salsa dando productos incoloros.

► Los blanqueadores de uso doméstico suelen contener $Ca(OCl)Cl$, obtenido a partir de la reacción entre Cl_2 y $Ca(OH)_2$: $Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O$.

¿Está preguntándose...?

¿Existen oxoácidos de flúor?

El hipotético oxoácido del flúor, HFO_2 (HOFO), tendría una carga formal *positiva* sobre el átomo central de F.

$$\overset{(-1)}{:\ddot{\underset{..}{O}}}-\overset{(+1)}{\ddot{\underset{..}{F}}}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$$

Esto no es de esperar para el flúor, el elemento más electronegativo. Los hipotéticos oxoácidos con más átomos de O tendrían incluso mayores cargas formales positivas sobre el átomo F. El flúor sí forma HOF, un oxoácido sin cargas formales, $H:\ddot{\underset{..}{O}}-\ddot{\underset{..}{F}}:$, pero el HOF sólo existe en los estados sólido y líquido. En agua, el HOF se descompone en HF, H_2O_2 y $O_2(g)$.

El HOCl(aq) es un germicida eficaz utilizado en la purificación del agua y en el tratamiento del agua de las piscinas. Las disoluciones acuosas de las sales *hipoclorito*, especiamente el NaOCl(aq), se utilizan como blanqueadores domésticos.

El dióxido de cloro es un blanqueador importante de papeles y fibras. Si se reduce en disolución acuosa con el ion peróxido, se obtienen sales *clorito*.

$$2\,ClO_2(g) + O_2^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,ClO_2^-(aq) + O_2(g) \qquad (23.13)$$

El clorito de sodio se utiliza como blanqueador de tejidos.

Las sales *clorato* se forman cuando el $Cl_2(g)$ se dismuta en disoluciones alcalinas calientes. [Los hipocloritos se forman en disoluciones alcalinas frías (recuerde la reacción 23.12).]

$$3\,Cl_2(g) + 6\,OH^-(aq) \longrightarrow 5\,Cl^-(aq) + ClO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l) \qquad (23.14)$$

Los cloratos son buenos agentes oxidantes. Además los cloratos sólidos se descomponen para producir oxígeno gas, siendo útiles en cerillas y fuegos artificiales. Un método sencillo de obtener $O_2(g)$ en el laboratorio consiste en calentar $KClO_3(s)$ en presencia de $MnO_2(s)$, un catalizador.

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow[MnO_2]{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g) \qquad (23.15)$$

En las naves espaciales y submarinos se utiliza una reacción similar como fuente de emergencia de oxígeno.

Las sales *perclorato* se obtienen principalmente sometiendo a electrólisis disoluciones de clorato. El ClO_3^- se oxida en un ánodo de Pt según la semirreacción:

$$ClO_3^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow ClO_4^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \qquad -E° = -1.189\ V \qquad (23.16)$$

Una aplicación interesante en el laboratorio de las sales perclorato es para estudiar disoluciones acuosas en las que deba evitarse la formación de iones complejos. El anión ClO_4^- es uno de los que tiene menor tendencia a actuar como ligando en la formación de iones complejos en agua. Los percloratos son relativamente estables comparados con las otras sales de oxoácidos. Por ejemplo, no se dismutan, porque el cloro no puede tener un estado de oxidación más alto que +7. Sin embargo, a temperatura elevada o en presencia de un compuesto fácilmente oxidable, las sales perclorato pueden reaccionar de forma explosiva, así que se recomienda tener cuidado al utilizarlas. Las mezclas de perclorato de amonio y aluminio en polvo se utilizan como propulsores en algunos cohetes, como los utilizados en el transbordador espacial. El perclorato de amonio es especialmente peligroso de manejar porque el agente oxidante ClO_4^- puede actuar sobre NH_4^+, el agente reductor, ocurriendo una reacción explosiva.

En el año 1988 hubo una explosión de perclorato de amonio muy destructiva en una planta de combustible para cohetes de Henderson, Nevada. ►

Compuestos interhalogenados

Además de formar moléculas diatómicas X_2, los elementos halógenos pueden formar moléculas XY. En estos *compuestos interhalogenados*, X e Y representan dos halógenos distintos como en el ClF, BrCl o IBr. Otros compuestos interhalogenados son las moléculas poliatómicas XY_3, XY_5 o XY_7. La Tabla 23.5 muestran los compuestos más frecuentes de este tipo. Las estructuras moleculares de los compuestos interhalogenados se caracterizan por tener como átomo central el halógeno más grande y menos electronegativo y como átomos terminales los átomos de halógeno más pequeños. Las formas moleculares de estos compuestos concuerdan bastante bien con las predicciones de la teoría RPECV. La Figura 23.3 muestra varias estructuras representativas, incluyendo una que no había aparecido previamente: en el IF_7 hay *siete* pares de electrones distribuidos en torno al átomo I central según una bipirámide pentagonal.

La mayor parte de los compuestos interhalogenados son muy reactivos. Por ejemplo, el ClF_3 y BrF_3, reaccionan de forma explosiva con el agua, los materiales orgánicos y algunos inorgánicos. Estos fluoruros se utilizan para obtener compuestos fluorados, como el UF_6, utilizado en la separación de los isótopos de uranio por difusión gaseosa. El ICl se utiliza en química orgánica para obtener compuestos iodados.

Iones polihaluro

Película sobre el triyoduro de sodio

El ion triyoduro pertenece a un grupo de especies denominadas **iones polihaluro** que se obtienen cuando reaccionan un ion haluro y una molécula de halógeno. En esta reacción el ion haluro actúa como una *base de Lewis* (dador de pares de electrones) y la molécula de halógeno es un *ácido de Lewis* (aceptor de pares de electrones).



(23.17)

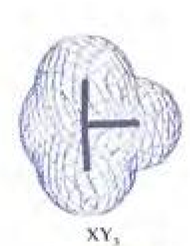
TABLA 23.5 Compuestos interhalogenados

XY	XY_3	XY_5	XY_7
ClF(g)[a]	ClF_3(g)	ClF_5(g)	
BrF(g)	BrF_3(l)	BrF_5(l)	
BrCl(g)			
ICl(s)	ICl_3(s)	IF_5(l)	IF_7(g)
IBr(s)			

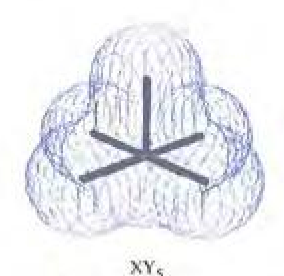
[a]Los estados de la materia se dan a 25 °C y 1 atm.



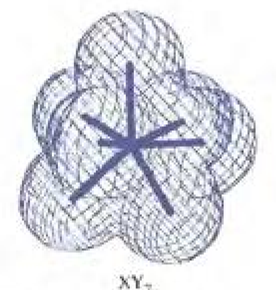
XY



XY_3

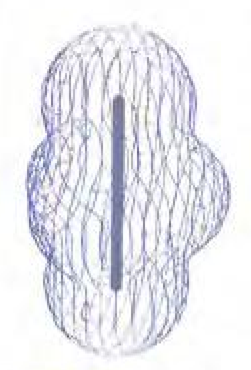


XY_5



XY_7

▲ FIGURA 23.3 **Estructuras de los compuestos interhalogenados**
Las líneas gruesas y negras representan el esqueleto molecular y la superficie delimitada por las líneas azules, la distribución de la densidad electrónica obtenida por cálculos mecanocuánticos.



▲ FIGURA 23.4
Estructura del ion I_3^-
La línea gruesa y negra representa el esqueleto molecular del I_3^- y la superficie delimitada por las líneas azules la distribución de la densidad electrónica.



Película sobre las reacciones con oxígeno

La estructura del ion I_3^- se muestra en la Figura 23.4. Las disoluciones de yodo utilizadas como antisépticos suelen tener ion triyoduro. Estas disoluciones se utilizan mucho en química analítica.

23.3 Grupo 16. La familia del oxígeno

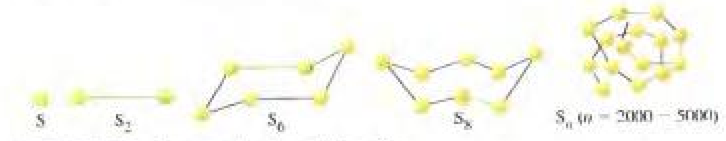
El oxígeno y el azufre tienen un comportamiento claramente no metálico, pero en la parte inferior del Grupo 16 empiezan a aparecer con el teluro y el polonio algunas propiedades metálicas, como se indica en la tabla periódica de la contracubierta delantera. Basándonos sólo en la configuración electrónica, es de esperar que el oxígeno y el azufre sean parecidos. Ambos elementos forman compuestos iónicos con metales activos y compuestos covalentes similares como H_2S y H_2O, CS_2 y CO_2, SCl_2 y Cl_2O.

Aún así, existen diferencias importantes entre los compuestos de oxígeno y azufre. Por ejemplo, el H_2O tiene un punto de ebullición muy alto (100 °C) para ser un compuesto de masa molecular tan baja (18 u), mientras que el punto de ebullición de H_2S (masa molecular, 34 u) es más normal (−61 °C). Este distinto comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la gran abundancia de enlaces de hidrógeno en el H_2O y no en el H_2S (*véase* la Sección 13.6). En la Tabla 23.6 se comparan varias propiedades del azufre y el oxígeno. En general las diferencias pueden atribuirse a las siguientes características del átomo de oxígeno: (1) pequeño tamaño, (2) electronegatividad alta y (3) incapacidad para formar octetos expandidos en las estructuras de Lewis.

Como se indica en la Tabla 23.6, los principales estados de oxidación del oxígeno son −2, −1 y 0. Por otra parte, el azufre puede tener estados de oxidación desde −2 hasta +6, incluyendo varios estados de oxidación "mixtos", como +2,5 en el ion tetrationato, $S_4O_6^{2-}$.

TABLA 23.6 Comparación de las propiedades del oxígeno y del azufre

Oxígeno	Azufre
• $O_2(g)$ a 298 K y 1 atm	• $S_8(s)$ a 298 K y 1 atm
• Dos formas alotrópicas, $O_2(g)$ y $O_3(g)$	• Dos formas sólidas cristalinas y muchas especies moleculares distintas en estados líquido y gaseoso
• Estados de oxidación más importantes: −2, −1, 0 ($-\frac{1}{2}$ en O_2^-)	• Estados de oxidación posibles: desde −2 hasta +6
• $O_2(g)$ y $O_3(g)$ son muy buenos agentes oxidantes	• $S_8(s)$ es un mal agente oxidante
• Forma óxidos con los metales, en su mayor parte de carácter iónico	• Forma sulfuros iónicos con los metales más activos, pero muchos sulfuros metálicos tienen carácter parcialmente covalente
• El O^{2-} se hidroliza completamente en agua produciendo OH^-	• S^{2-} se hidroliza mucho en agua produciendo HS^- (y OH^-)
• El O no suele ser el átomo central de una estructura y nunca puede tener más de cuatro átomos enlazados a él. Lo más frecuente son dos (como en H_2O) o tres (como en H_3O^+)	• El S es el átomo central en muchas estructuras. Puede tener hasta seis átomos a su alrededor (como en SO_3, SO_4^{2-}, SF_6)
• Puede formar solamente cadenas de dos y tres átomos, como en el H_2O_2 y el O_3. Los compuestos con enlaces O—O se descomponen fácilmente	• Puede formar moléculas con cadenas de hasta seis átomos de S en compuestos tales como H_2S_n, Na_2S_n, $H_2S_nO_6$
• Forma el óxido CO_2, que reacciona con NaOH(aq) para dar Na_2CO_3(aq)	• Forma el sulfuro CS_2, que reacciona con NaOH(aq) para dar Na_2CS_3(aq) y Na_2CO_3(aq)
• Forma con el hidrógeno el compuesto H_2O, que: es un líquido a 298 K y 1 atm está unido por enlaces de hidrógeno tiene un momento dipolar grande es un disolvente excelente de los sólidos iónicos forma hidratos y complejos es difícil de oxidar	• Con el hidrógeno forma el compuesto H_2S, que: es un gas (tóxico) a 298 K y 1 atm no está unido por enlaces de hidrógeno tiene un momento dipolar pequeño es un mal disolvente no forma complejos se oxida fácilmente



▲ **FIGURA 23.5 Formas moleculares del azufre**

Alotropia y polimorfismo del azufre

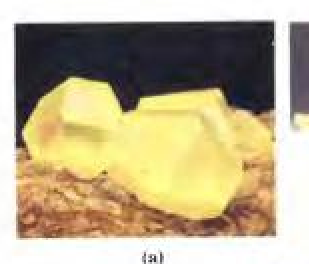
Modelo del S_8

El azufre tiene más formas alotrópicas que ningún otro elemento (Figura 23.5). La forma alotrópica más frecuente del azufre es el anillo de S_8, pero se conocen otra media docena de estructuras cíclicas que tienen hasta 20 átomos de S por anillo. En el vapor de azufre pueden existir, en condiciones adecuadas, S, S_2, S_4, S_6 y S_8. En el azufre líquido hay moléculas que son largas cadenas. El *azufre rómbico* (S_α), la forma estable a baja temperatura, está formado por moléculas cíclicas S_8. A 95.5 °C, el azufre rómbico se transforma en *azufre monoclínico* (S_β), también formado por moléculas S_8, pero con una estructura cristalina distinta. A 119 °C, el S_β funde produciéndose azufre líquido (S_λ), un líquido amarillo que fluye con facilidad y también está formado principalmente por moléculas S_8, aunque incluye otras moléculas cíclicas conteniendo entre 6 y 20 átomos. A 160 °C, las moléculas cíclicas se abren y se unen entre sí en forma de moléculas de largas cadenas espirales que constituyen el *azufre líquido* (S_μ), un líquido de color oscuro y viscoso. La longitud de cadena y la viscosidad son máximas en torno a 180 °C. A temperaturas más altas, se rompen las cadenas y disminuye la viscosidad. A 445 °C, el líquido hierve y se produce *azufre vapor*. En el vapor en el punto de ebullición predominan las moleculas S_8, pero a temperaturas más altas se rompen en moleculas más pequeñas. Si se echa el S_μ líquido sobre agua fría se forma *azufre plástico*. El azufre plástico está formado por moléculas de largas cadenas espirales y tiene propiedades semejantes al caucho. Con el paso del tiempo se hace frágil y llega a convertirse en la forma rómbica.

Resumiendo,

$$S_\alpha \xrightarrow{95.5\ ^\circ C} S_\beta \xrightarrow{119} S_\lambda \xrightarrow{160} S_\mu \xrightarrow{445} S_8(g) \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_4 \xrightarrow{1000} S_2 \xrightarrow{2000} S$$

En la Figura 23.6 se muestran algunas de estas formas del azufre.


(a)


(b)


(c)

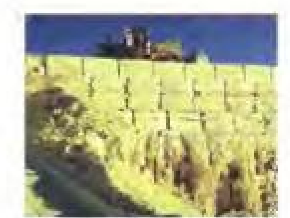

(d)

▲ **FIGURA 23.6 Formas macroscópicas del azufre**
(a) Azufre rómbico. **(b)** Azufre monoclínico. **(c)** A la izquierda, el azufre monoclínico acaba de fundirse formando un líquido naranja. A la derecha, tras seguir calentando, el líquido se vuelve rojo y más viscoso. **(d)** Se vierte azufre líquido sobre el agua para producir azufre plástico.

A veces se observan otros fenómenos por la lentitud de algunas de estas transiciones, en especial las del estado sólido. Por ejemplo si se calienta rápidamente el azufre rómbico puede fundir a 113 °C sin convertirse en azufre monoclínico. Sin embargo, al enfriarse este líquido puede formarse azufre monoclínico que funde de nuevo a 119 °C.

Obtención y aplicaciones de los elementos del Grupo 16

El oxígeno es el elemento más abundante de la corteza terrestre, constituye el 45,5 por ciento de su masa. También es el elemento más abundante en el agua del mar, constituye casi el 90 por ciento de su masa. Es el segundo elemento, después del nitrógeno en la atmósfera representando el 23,15 por ciento en masa y el 21,0 por ciento en volumen. Aunque puede obtenerse en cantidades limitadas por descomposición de compuestos oxigenados y por electrólisis del agua, la principal fuente comercial del oxígeno es la destilación fraccionada del aire líquido (Sección 8.1). Sus principales aplicaciones se dan en la Tabla 8.4.



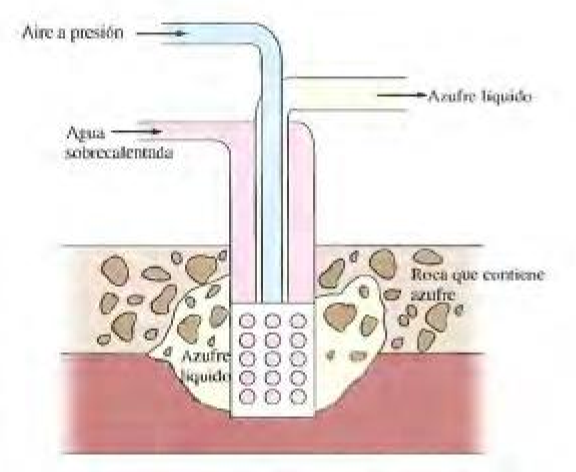
▲ Estas grandes extensiones de azufre sólido se han formado por solidificación de azufre líquido obtenido por el proceso Frasch.

El azufre es el decimosexto elemento por su abundancia en la corteza terrestre, constituye el 0,0384 por ciento de su masa. El azufre se presenta como azufre elemental, en minerales de sulfato y sulfuro, en el $H_2S(g)$ del gas natural y en los compuestos orgánicos del petróleo y carbón. En los estados norteamericanos de Tejas y Louisiana hay grandes depósitos de azufre elemental, algunos de ellos en la costa. Este azufre se obtiene mediante un procedimiento especial, conocido como **proceso Frasch** (Figura 23.7). Se inyecta agua sobrecalentada (a aproximadamente 160 °C y 16 atm) en la roca subterránea que contiene azufre a través del tubo exterior de una sonda formada por tres tubos concéntricos. El azufre funde y se forma una bolsa líquida. Se inyecta aire comprimido (a 20-25 atm) por el tubo más interno y la mezcla líquida azufre-agua asciende por el tubo intermedio.

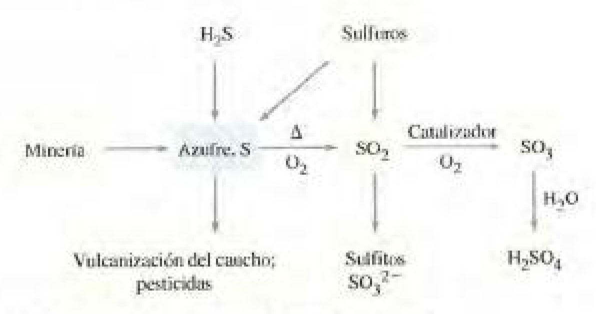
Aunque el proceso Frasch fue en su día la fuente principal de azufre elemental, la situación es distinta ahora. Ello se debe a la necesidad de controlar las emisiones de azufre en las operaciones industriales. El H_2S es una impureza frecuente en el petróleo y gas natural. Después de ser eliminado del combustible, el H_2S se reduce a azufre elemental mediante un proceso de dos etapas. El flujo de H_2S se divide en dos partes. Una de ellas (aproximadamente un tercio del caudal) se quema tranformando el H_2S en SO_2. Los dos flujos se reunen en un convertidor catalítico a 200-300 °C, donde tiene lugar la siguiente reacción:



$$2\,H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3\,S(g) + 2\,H_2O(g) \qquad (23.18)$$



▶ FIGURA 23.7
El proceso Frasch
El azufre se funde utilizando agua sobrecalentada y se hace subir a la superficie al azufre líquido.



▲ FIGURA 23.8 **Fuentes y aplicaciones del azufre y sus óxidos**

Alrededor del 90 por ciento del azufre obtenido se quema formando $SO_2(g)$ (Figura 23.8), y la mayor parte del $SO_2(g)$ se transforma a su vez en ácido sulfúrico, H_2SO_4. Sin embargo, el azufre elemental tiene algunas aplicaciones por sí mismo. Una de ellas es la vulcanización del caucho (*véase* el Capítulo 11, apartado *Atención a ...*) y otra es como fungicida, para proteger las viñas.

El *selenio* y el *teluro* tienen propiedades similares a las del azufre, pero son más metálicos. Por ejemplo el azufre es un aislante eléctrico, mientras que el selenio y el teluro son semiconductores. El selenio y el teluro se obtienen principalmente como subproductos de los procesos metalúrgicos, como en el barro anódico depositado en el proceso de afino electrolítico del cobre (Sección 21.8). Aunque los compuestos de teluro no tienen muchas aplicaciones, el selenio se utiliza para fabricar transformadores (dispositivos utilizados para transformar la corriente eléctrica alterna en corriente continua). Ambos elementos se emplean para preparar aleaciones y sus compuestos se utilizan como aditivos para controlar el color del vidrio.



▲ Pieza recubierta de selenio que constituye el elemento fotosensible de una fotocopiadora.

El selenio tiene también la propiedad de la *fotoconductividad*: la conductividad eléctrica del selenio aumenta en presencia de la luz. Se hace uso de esta propiedad por ejemplo en las fotocélulas de cámaras. En algunas máquinas fotocopiadoras modernas, el elemento sensible a la luz es una película delgada de Se depositada sobre aluminio. Las partes iluminadas y oscuras de la imagen a copiar se transforman en una distribución de carga sobre el elemento sensible a la luz. Un polvo negro seco (toner) recubre las zonas cargadas del elemento sensible a la luz y esta imagen se transfiere a una hoja de papel. A continuación se funde el polvo seco sobre el papel. En la última etapa, la carga electrostática del elemento sensible a la luz se neutraliza para prepararlo para el siguiente ciclo.

El *polonio* es un metal radiactivo y muy poco abundante que no tiene muchas aplicaciones prácticas debido a su gran escasez. Fue el primer elemento radioactivo conocido que Marie Curie y su marido, Pierre, aislaron del mineral de uranio en 1898. Marie Curie nombró al elemento en honor de su país natal, Polonia.

Compuestos del oxígeno

El oxígeno es tan importante en el estudio de la química que, al desarrollar los principios químicos, constantemente se alude a sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, nuestro estudio de la estequiometría comenzó con las reacciones de sustancias con $O_2(g)$ para formar productos tales como $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y $SO_2(g)$, denominadas reacciones de combustión. Estas reacciones también tienen un papel destacado en termoquímica. Muchas de las moléculas y aniones poliatómicos descritos en los capítulos de enlace químico eran especies conteniendo oxígeno. El agua fue un tema prioritario al examinar los líquidos, sólidos y fuerzas intermoleculares, así como en el estudio de ácidos y bases

Medio ácido ($[H^+] = 1$ M):

$$\overset{+6}{SO_4^{2-}} \xrightarrow{-0.22\ V} \overset{+5}{S_2O_6^{2-}} \xrightarrow{0.564\ V} \overset{+4}{SO_2(aq)} \xrightarrow{0.507\ V} \overset{+2.5}{S_4O_6^{2-}} \xrightarrow{0.080\ V} \overset{+2}{S_2O_3^{2-}} \xrightarrow{0.465\ V} \overset{0}{S} \xrightarrow{0.144\ V} \overset{-2}{H_2S(aq)}$$

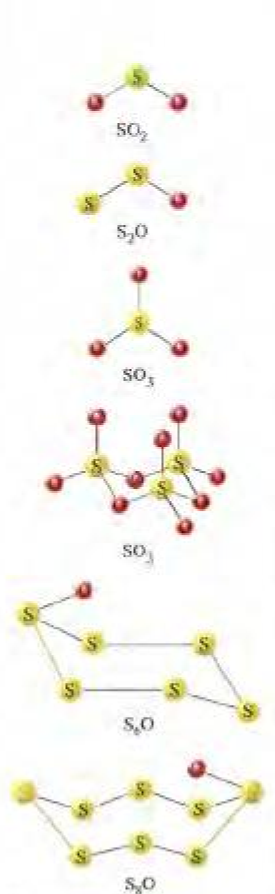
SO_4^{2-} — $SO_2(aq)$: 0.158 V; $SO_2(aq)$ — S: 0.449 V

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):

$$\overset{+6}{SO_4^{2-}} \xrightarrow{-0.936\ V} \overset{+4}{SO_3^{2-}} \xrightarrow{-0.576\ V} \overset{+2}{S_2O_3^{2-}} \xrightarrow{-0.74\ V} \overset{0}{S} \xrightarrow{-0.476\ V} \overset{-2}{S^{2-}}$$

SO_3^{2-} — S: −0.66 V

▲ FIGURA 23.9 **Diagramas de potenciales de electrodo del azufre**



▲ FIGURA 23.10
Estructuras de algunos óxidos de azufre
Para explicar las estructuras observadas en el SO_2, S_2O y SO_3, se propone una hibridación sp^2 del átomo de S central. El S_2O tiene una estructura similar al SO_2, pero con un átomo de O sustituyendo a uno de S. El SO_3 existe en equilibrio con el trímero $(SO_3)_3$, cuyo ángulo OSO es aproximadamente tetraédrico y debe tener una hibridación sp^3 para el S. Los óxidos S_6O y S_8O ilustran la capacidad del azufre para formar anillos.

y equilibrios en disolución. La obtención y aplicaciones del oxígeno y ozono se vieron en el Capítulo 8, el doble papel del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y agente reductor se describió en la Sección 5.6 y en el Capítulo 15 se estudió con detalle la cinética de la descomposición del H_2O_2. Las propiedades ácidas, básicas y anfóteras de los óxidos de los elementos se vieron en el Capítulo 10.

El estudio sistemático de los compuestos del oxígeno se suele llevar a cabo conjuntamente con el estudio de los otros elementos. Así los óxidos de nitrógeno se consideraron al estudiar la química del nitrógeno en el Capítulo 8; los óxidos de carbono también se estudiaron entonces. El examen de la química de los metales activos en el Capítulo 22 proporcionó una oportunidad para describir los óxidos normales, los peróxidos y superóxidos. Los óxidos importantes de azufre, fósforo, silicio y boro se estudian en este capítulo.

Óxidos, oxoácidos y oxoaniones del azufre

Al igual que en el estudio de los halógenos (Sección 23.2), la química de oxidación-reducción tiene una importancia primordial. Como ayuda en este estudio, en la Figura 23.9 se dan los potenciales de electrodo de las especies con azufre. Se han encontrado más de una docena de óxidos de azufre, pero sólo son frecuentes el *dióxido de azufre*, SO_2 y el *trióxido de azufre*, SO_3. Sus estructuras se muestran en la Figura 23.10. Los principales métodos industriales de obtención de $SO_2(g)$ son la combustión directa de azufre y la "tostación" de sulfuros de metales.

$$S(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} SO_2(g) \tag{23.19}$$

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \tag{23.20}$$

La principal aplicación del SO_2 es la síntesis de SO_3 para obtener ácido sulfúrico, H_2SO_4. En el proceso moderno, denominado **método de contacto**, primero se forma $SO_2(g)$ mediante la reacción (23.19) o (23.20). Entonces se obtiene trióxido de azufre oxidando el $SO_2(g)$ en una reacción exotérmica y reversible.

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g) \tag{23.21}$$

La reacción (23.21) es la etapa clave del proceso, pero tiene lugar muy lentamente a menos que sea catalizada. El principal catalizador es V_2O_5 mezclado con sulfatos de metales alcalinos. La catálisis implica la adsorción de $SO_2(g)$ y $O_2(g)$ sobre el catalizador, se-

guida de la reacción en las posiciones activas y la desorción del SO_3 (recuerde la Figura 15.16).

El SO_3 reacciona con agua formándose H_2SO_4, pero la reacción directa del $SO_3(g)$ y el agua produce una fina niebla formada por gotitas de $H_2SO_4(aq)$ con $SO_3(g)$ atrapado dentro de ellas. Esto ocasionaría una gran pérdida de producto y un gran problema de contaminación. Para evitarlo, el $SO_3(g)$ se burbujea a través de H_2SO_4 al 98 por ciento en torres rellenas de un material cerámico. El $SO_3(g)$ se disuelve fácilmente en el ácido sulfúrico y reacciona con la pequeña cantidad presente de agua, incrementándose la concentración del ácido sulfúrico. El resultado es una forma del ácido sulfúrico que se suele denominar *oleum* o, más frecuentemente, ácido sulfúrico *fumante*. En cierto sentido el producto tiene más del 100 por cien de H_2SO_4. Se añade suficiente agua al ácido que circula en la torre para mantener la concentración necesaria. Después se diluye el ácido sulfúrico con agua hasta la concentración deseada. Si utilizamos la fórmula $H_2S_2O_7$ (ácido disulfúrico) como ejemplo de un cierto oleum, las reacciones son:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \quad (23.22)$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l) \quad (23.23)$$

$$H_2SO_4(l) \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4(aq) \quad (23.24)$$

El ácido sulfúrico *diluido*, $H_2SO_4(aq)$, es capaz de todas las reacciones habituales de un ácido fuerte, como la neutralización de bases, la reacción con metales para dar $H_2(g)$ y la disolución de carbonatos liberando $CO_2(g)$.

El ácido sulfúrico *concentrado* tiene algunas propiedades características. Tiene una gran afinidad por el agua, lo suficientemente fuerte para tomar átomos de H y O (en la proporción del H_2O) de algunos compuestos. En la reacción del ácido sulfúrico concentrado con un hidrato de carbono como la sacarosa, se toman todos los átomos de H y O, quedando un residuo de carbono puro.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2SO_4(concd)} 12\,C(s) + 11\,H_2O(l) \quad (23.25)$$

El ácido concentrado es un agente oxidante bastante bueno y es capaz, por ejemplo, de reaccionar con cobre.

$$Cu(s) + 2\,H_2SO_4(concd) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) + SO_2(g) \quad (23.26)$$

El ácido sulfúrico ocupó durante mucho tiempo el primer puesto en la lista de productos químicos más fabricados. Actualmente ocupa el segundo lugar con una fabricación anual en los Estados Unidos en torno a 45 millones de toneladas. El ácido sulfúrico continua teniendo muchas aplicaciones, pero la mayor parte de la producción de H_2SO_4 se uti-

Película sobre el ácido sulfúrico como agente oxidante



(a)



(b)

▲ **(a)** Se añade ácido sulfúrico al azúcar de caña. **(b)** En la reacción se produce carbono.

▶ El producto químico más fabricado actualmente, con una producción anual superior a 55 millones de toneladas, es el etileno, C_2H_4, utilizado principalmente en la industria de los plásticos.

liza en la fabricación de fertilizantes. También se emplea en varios procesos metalúrgicos, en el refino de petróleo, la fabricación del pigmento blanco dióxido de titanio, los acumuladores de plomo de los automóviles y en las unidades de suministro de energía para emergencias. Podría decirse que el ácido sulfúrico era el burro de carga de la "antigua economía", pero que tiene un papel menor en la "nueva economía."

Cuando el $SO_2(g)$ reacciona con el agua, se obtiene $H_2SO_3(aq)$, pero este ácido, denominado ácido *sulfuroso*, nunca ha sido aislado en forma pura. Las sales del ácido sulfuroso, los *sulfitos*, son buenos agentes reductores y son fácilmente oxidados por el $O_2(g)$, por ejemplo,

$$O_2(g) + 2\,SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) \qquad (23.27)$$

pero también pueden actuar como agentes oxidantes, como en la siguiente reacción con H_2S:

$$2\,H_2S(g) + 2\,H^+(aq) + SO_3^{2-}(aq) \longrightarrow 3\,H_2O(l) + 3\,S(s) \qquad (23.28)$$

El H_2SO_4 y el H_2SO_3 son ácidos *dipróticos*. Se ionizan en dos etapas, produciéndose dos tipos de sales, una en cada etapa de la ionización. El término **sal ácida** se utiliza a veces para las sales como $NaHSO_3$ y $NaHSO_4$ porque sus aniones pueden experimentar otra ionización *ácida*. El H_2SO_3 es un ácido débil en ambas etapas de ionización, mientras que el H_2SO_4 es fuerte en la primera etapa y algo débil en la segunda. Sin embargo, si una disolución de H_2SO_4 es suficientemente diluida (aproximadamente menos de 0,001 M), podemos considerar el ácido como si ambas etapas de ionización fuesen completas.

▶ En realidad no se puede aislar el sólido $NaHSO_3$. Cuando se intenta cristalizar esta sal a partir de una disolución acuosa conteniendo HSO_3^-, se produce la reacción $2\,HSO_3^- \rightleftharpoons S_2O_5^{2-} + H_2O$. El producto obtenido finalmente es el *metabisulfito* de sodio, $Na_2S_2O_5$.

Las sales *sulfato* y *sulfito* tienen varias aplicaciones importantes. El sulfato de calcio dihidratado (yeso) se utiliza para obtener el hemihidrato (yeso cocido) para la industria de la construcción (Sección 22.2). El sulfato de aluminio se utiliza en el tratamiento de aguas y para encolar el papel (Sección 22.4). El sulfato de cobre(II) se utiliza como fungicida y algicida y en baños electrolíticos. La principal aplicación de los sulfitos es en la industria del papel y pulpa de madera. Los sulfitos disuelven la *lignina*, un polímero que recubre las fibras de celulosa en la madera. Este tratamiento libera a las fibras para poder ser procesadas como pulpa de madera y después papel. Los sulfitos son también utilizados como agentes reductores, por ejemplo en fotografía o para eliminar el $O_2(aq)$ del agua de las calderas (reacción 23.27).

Además de los iones sulfito y sulfato, otro importante ion del azufre y el oxígeno es el *ion tiosulfato*, $S_2O_3^{2-}$. El prefijo *tio* significa que un átomo de S sustituye en un compuesto a un átomo de O. El tiosulfato puede considerarse como un ion sulfato, SO_4^{2-}, en el que un átomo de S sustituye a uno de los átomos de O. El estado de oxidación formal del S en $S_2O_3^{2-}$ es +2, pero como puede verse en la Figura 23.11, los dos átomos de S no son equivalentes: el átomo de S central está en el estado de oxidación +6 y el átomo de S terminal en el −2. En la Figura 23.11 pueden verse las estructuras de otros tioaniones.

Los tiosulfatos se obtienen hirviendo una disolución alcalina de sulfito de sodio con azufre elemental. El azufre se oxida y el ion sulfito se reduce, formando ambos el ion tiosulfato.

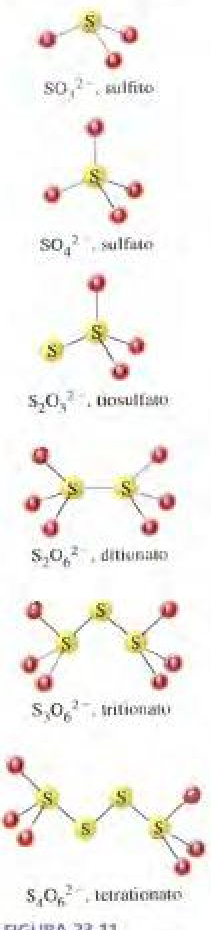
$$SO_3^{2-}(aq) + S(s) \longrightarrow S_2O_3^{2-}(aq) \qquad (23.29)$$

Las disoluciones de tiosulfato son importantes en el procesado fotográfico (*véase* la Sección 25.11). También son reactivos habituales en química analítica, utilizados frecuentemente junto con el yodo. Por ejemplo, en un método de análisis del cobre, se añade un exceso de yodo a $Cu^{2+}(aq)$, obteniéndose CuI(s) y el ion triyoduro, I_3^- (recuerde la Figura 23.4).

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 5\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,CuI(s) + I_3^-(aq) \qquad (23.30)$$

El exceso de ion triyoduro se valora con una disolución estándar de $Na_2S_2O_3(aq)$, formándose I^- y $S_4O_6^{2-}$, denominado ion *tetrationato*.

$$I_3^-(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 3\,I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) \qquad (23.31)$$



▲ FIGURA 23.11
Estructuras de los oxoaniones del azufre

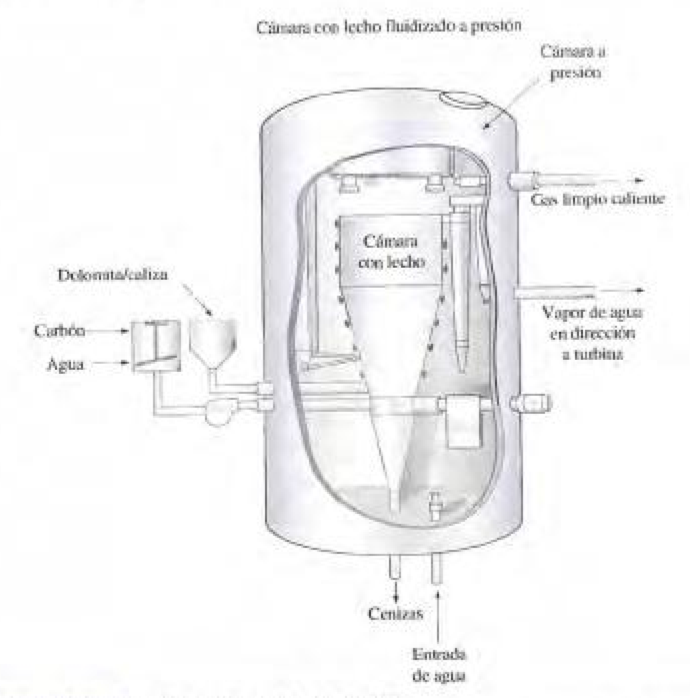
El problema medioambiental de las emisiones de SO_2

El smog industrial consiste principalmente en partículas (cenizas y humo), $SO_2(g)$ y niebla de H_2SO_4. Muchas operaciones industriales producen cantidades importantes de $SO_2(g)$. Sin embargo, los principales responsables de los escapes de $SO_2(g)$ son las plantas térmicas de carbón y los combustibles con contenido altos de azufre. El SO_2 puede oxidarse a SO_3, especialmente cuando la reacción se cataliza sobre las superficies de partículas en suspensión en el aire o mediante la reacción con NO_2.

$$SO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow SO_3(g) + NO(g) \qquad (23.32)$$

A su vez el SO_3 puede reaccionar con vapor de agua en la atmósfera obteniéndose niebla de H_2SO_4, un componente de la lluvia ácida. Además la reacción del H_2SO_4 con el NH_3 del aire produce partículas de $(NH_4)_2SO_4$. Los detalles del efecto en el organismo humano de concentraciones bajas de SO_2 y H_2SO_4 no se conocen del todo, pero está claro que estas sustancias irritan el sistema respiratorio. Niveles superiores a 0,10 ppm se consideran potencialmente nocivos.

El control del smog industrial y la lluvia ácida depende de la eliminación del azufre en los combustibles y del control de las emisiones de $SO_2(g)$. Se han propuesto docenas de procesos para eliminar el SO_2 en las chimeneas de salida de gases, uno de los cuales se describe en la Figura 23.12.



▲ FIGURA 23.12 **Combustión en lecho fluidizado**
Se introduce carbón en polvo, piedra caliza y aire en una cámara de combustión donde el agua que circula por un serpentín se convierte en vapor. La combustión se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja (760-860 °C), que minimiza la producción de $NO(g)$ a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$. Al mismo tiempo, el $SO_2(g)$ formado a partir del azufre del carbón reacciona con el $CaO(s)$ procedente de la descomposición de la caliza, formándose $CaSO_3(s)$ en una reacción ácido-base de Lewis.

Haluros de oxígeno y azufre

El oxígeno y el azufre forman varios compuestos interesantes con los halógenos. Por ejemplo, el oxígeno forma los fluoruros OF_2 y O_2F_2, que tienen estructuras similares al agua y al peróxido de hidrógeno, pero que son mucho más reactivos. El azufre también forma compuestos con los halógenos, se conocen los compuestos análogos S_2F_2 y SF_2 y también los compuestos SF_4 y SF_6. Las reactividades del SF_4 y SF_6 son bastante distintas. El SF_6 es un gas incoloro, inodoro e inerte (no reactivo), mientras que el SF_4 es un potente agente de fluoración.

$$3\,SF_4 + 4\,BCl_3 \longrightarrow 4\,BF_3 + 3\,SCl_2 + 3\,Cl_2$$

El azufre y el cloro foman los compuestos S_2Cl_2 y SCl_4, pero el más conocido de los dihaluros es el SCl_2. Es un maloliente líquido rojo (punto de fusión, −122 °C; punto de ebullición, 59 °C) utilizado para producir el venenoso gas mostaza.

$$SCl_2 + 2\,CH_2CH_2 \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

El gas mostaza no es un gas, sino un líquido volátil (punto de fusión, 13 °C; punto de ebullición, 235 °C). Durante la primera guerra mundial se pulverizó formando una neblina que permanecía próxima al suelo y era arrastrada por el viento hacia el enemigo. La exposición al gas mostaza provoca ampollas en la piel, hemorragias internas y externas, ceguera y, después de cuatro o cinco semanas, la muerte.

23.4 Grupo 15. La familia del nitrógeno

La química de los elementos del Grupo 15 es un tema muy amplio, especialmente la referente a los dos primeros miembros de la serie, el nitrógeno y el fósforo. Más adelante se estudiará el papel especial de estos dos elementos en los seres vivos, pero ya en esta sección se pone de manifiesto la riqueza de su química. Por ejemplo, los átomos de nitrógeno pueden presentarse en muchos estados de oxidación (Figura 23.13).

Al situarse más a la izquierda en la tabla periodica cabe esperar que los elementos más pesados del grupo muestren un comportamiento metálico más significativo. Empecemos considerando esta característica.

Determinación del carácter metálico-no metálico en el Grupo 15

Las configuraciones electrónicas de la capa de valencia de los elementos del Grupo 15 son ns^2np^3. Esta configuración electrónica indica un comportamiento no metálico y no proporciona la clave acerca de la existencia de un carácter metálico. Sin embargo, la Tabla 23.7 muestra la habitual disminución de la energía de ionización al aumentar el número atómico. Estos valores, junto con otras propiedades físicas mostradas en esta tabla, sugieren

Medio ácido ($[H^+] = 1\,M$):

+5		+4		+3		+2		+1		0		−1		−2		−3
	0,803 V		1,065 V		0,996 V		1,591 V		1,766 V		−1,87 V		1,42 V		1,275 V	
NO_3^-	—	N_2O_4	—	HNO_2	—	NO	—	N_2O	—	N_2	—	NH_3OH^+	—	$N_2H_5^+$	—	NH_4^+

Medio básico ($[OH^-] = 1\,M$):

+5		+4		+3		+2		+1		0		−1		−2		−3
	−0,86 V		0,867 V		−0,46 V		0,76 V		0,94 V		−3,04 V		0,73 V		0,10 V	
NO_3^-	—	N_2O_4	—	NO_2^-	—	NO	—	N_2O	—	N_2	—	NH_2OH	—	N_2H_4	—	NH_3

▲ **FIGURA 23.13 Diagramas de potenciales de electrodo del nitrógeno**

TABLA 23.7 Propiedades de los elementos del Grupo 15

Elemento	Radio covalente, pm	Electronegatividad	Primera energía de ionización, kJ mol^{-1}	Estado físico habitual	Densidad del sólido, g/cm^3	Conductividad eléctrica relativa[a]
N	75	3,0	1402	Gas	1,03 (−252 °C)	—
P	110	2,1	1012	Sólido blanco tipo cera;	1,82	—
				Sólido rojo	2,20	10^{-17}
As	121	2,0	947	Sólido amarillo;	2,03	—
				Sólido gris con brillo metálico	5,78	6,1
Sb	140	1,9	834	Sólido amarillo;	5,3	—
				Sólido metálico de aspecto plateado	6,69	4,0
Bi	155	1,9	703	Sólido metálico de color blanco rosado	9,75	1,5

[a]Estos valores se refieren a un valor de 100 asignado a la plata.

el orden del carácter metálico dentro del grupo. El nitrógeno y el fósforo son no metálicos, el arsénico y el antimonio son metaloides y el bismuto es metálico. Realmente, la primera energía de ionización del bismuto es un poco menor que la del magnesio y su tercera energía de ionización (2466 kJ mol^{-1}) es menor que la tercera energía de ionización del aluminio (2745 kJ mol^{-1}). Las electronegatividades indican un alto grado de carácter no metálico para el nitrógeno y menor grado para los restantes miembros del grupo.

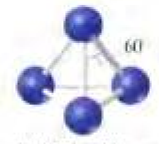
Tres de los elementos, el fósforo, arsénico y antimonio, muestran alotropía. Las formas comunes del fósforo a temperatura ambiente son el fósforo blanco y el rojo, ambas no metálicas. Para el arsénico y el antimonio las formas alotrópicas más estables son las metálicas. Estas formas tienen densidades altas, conductividades térmicas aceptables y conductividad eléctrica moderada. El bismuto es un metal a pesar de su baja conductividad eléctrica, que, sin embargo, es superior a la del manganeso y casi igual a la del mercurio. La diferencia entre no metales y metales del Grupo 15 puede verse también en sus óxidos. Los óxidos de nitrógeno y fósforo (por ejemplo el N_2O_3 y el P_4O_6) son ácidos en su reacción con agua. Este comportamiento es típico de los óxidos de no metales, como los no metales de los Grupos 16 y 17. El óxido de arsénico(III) y el óxido de antimonio(III) son anfóteros, mientras que el óxido de bismuto(III) actúa sólo como base, una propiedad típica de los óxidos metálicos.

▲ El resplandor del fósforo blanco dio nombre a este elemento: *phos*, luz y *phorus*, traer. El sólido tiene una presión de vapor relativamente alta y el resplandor se produce al reaccionar lentamente el vapor de fósforo y el oxígeno del aire.

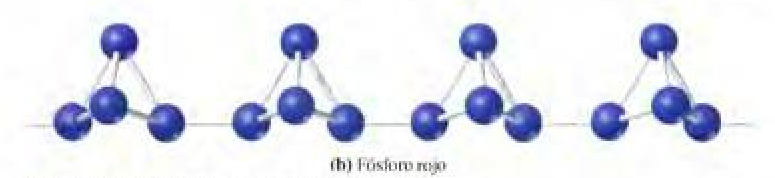
Alotropía del fósforo

El *fósforo blanco* es un sólido blanco, con aspecto de cera y fosforescente (los materiales fosforescentes resplandecen en la oscuridad) que puede cortarse con un cuchillo. El fósforo blanco no conduce la electricidad, puede encenderse espontáneamente en el aire (por este motivo se almacena sumergido en agua) y es insoluble en agua, pero soluble en algunos disolventes polares como el CS_2. Este sólido tiene como unidades básicas estructurales moléculas de P_4 (Figura 23.14a). Las moléculas de P_4 son tetraédricas con un átomo de P en cada vértice. Los enlaces fósforo-fósforo en el P_4 parecen implicar el solapamiento de orbitales 3p casi exclusivamente. Este solapamiento normalmente conduce a ángulos de 90 °, pero en el P_4, los ángulos de enlace P—P—P son de 60 °. Se dice que estos enlaces están en tensión, y como cabría esperar, las especies con enlaces en tensión son reactivas.

Cuando el fósforo blanco se calienta hasta alrededor de 300 °C, fuera del contacto del aire, se transforma en el *fósforo rojo*. Parece ser que se rompe un enlace P—P por cada



(a) Fósforo blanco


(b) Fósforo rojo

▲ **FIGURA 23.14 Dos formas del fósforo**
(a) Estructura del fósforo blanco: la molécula de P_4. (b) Estructura del fósforo rojo.

molécula de P_4 y los fragmentos resultantes se unen formando largas cadenas (*véase* la Figura 23.14b). El P rojo es menos reactivo que el blanco. Como el fósforo rojo y el blanco tienen una disposición atómica distinta en sus unidades estructurales básicas, ambos son formas alotrópicas del fósforo, en vez de diferentes fases sólidas. El punto triple del fósforo rojo es 590 °C y 43 atm. Por tanto, el fósforo rojo sublima sin fundirse (aproximadamente a 420 °C).

A pesar de que el P blanco es la forma obtenida al condensar $P_4(g)$ y que la transformación de P blanco en P rojo es un proceso muy lento a temperatura ambiente, el P rojo es realmente la forma más estable termodinámicamente a 298,15 K. Sin embargo, al P blanco se le asignan valores de 0 para ΔH_f° y ΔG_f° y para el P rojo estos valores son negativos.

Obtención y aplicaciones de los elementos del Grupo 15

El nitrógeno se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido (Sección 8.1). Sus principales aplicaciones se describen en la Tabla 8.2.

El fósforo ocupa el undécimo lugar por su abundancia en la corteza terrestre, constituye el 0,11 por ciento de su masa y no fue descubierto hasta 1669. Fue aislado inicialmente en la orina putrefacta, una fuente eficaz pero no especialmente agradable. Hoy en día la fuente principal de los compuestos de fósforo son los minerales fosfatados, un tipo de minerales denominado *apatitos*, como el fluorapatito, $[Ca_5(PO_4)_3F$ o $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2]$. El fósforo elemental se obtiene calentando el apatito, sílice (SiO_2) y coque (C) en un horno eléctrico. La transformación neta que tiene lugar es

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 10\,C(s) + 6\,SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g) + P_4(g) \quad (23.33)$$

El $P_4(g)$ se condensa y se recoge y almacena bajo el agua en forma de fósforo blanco.

Aunque los compuestos de fósforo son de importancia vital en los organismos vivos (por ejemplo, el ADN y los fosfatos de huesos y dientes), el elemento por sí mismo no tiene muchas aplicaciones. Casi todo el fósforo elemental producido se oxida para dar P_4O_{10} utilizado en la obtención de ácido fosfórico de gran pureza. El resto se emplea en la preparación de derivados orgánicos del fósforo y sulfuros de fósforo (P_4S_3) utilizados en las cabezas de cerillas.

El arsénico se obtiene calentando sulfuros metálicos que lo contengan. Por ejemplo, el FeAsS da FeS y As(g). El As(g) se deposita como As(s), que puede utilizarse para obtener otros compuestos. También se obtiene algo de arsénico por reducción del óxido de arsénico(III) con CO(g). El antimonio se obtiene principalmente a partir de minerales de sulfuro. El bismuto se obtiene como subproducto al refinar otros metales.

El As y el Sb se utilizan para hacer aleaciones de otros metales. Por ejemplo, si se añaden As y Sb al Pb se obtiene una aleación que tiene las propiedades adecuadas para ser utilizada como electrodo en las baterías de plomo. El arsénico y el antimonio se emplean para producir materiales semiconductores somo GaAS, GaSb y InSb, utilizados en dispositivos electrónicos. (*Véase* en el Capítulo 22, apartado *Atención a* ... una discusión sobre las fotocélulas de GaAs.)

Nitruros

El nitrógeno forma compuestos binarios con la mayor parte de los elementos, compuestos que pueden clasificarse en cuatro categorías. En los nitruros iónicos (salinos) el nitrógeno está en forma de ion N^{3-}. Estos compuestos se forman con el litio y los metales del Grupo 2. Así cuando el magnesio arde en el aire (recuerde la Figura 2.1) se forma una cantidad pequeña de nitruro de magnesio junto con el producto principal, el óxido de magnesio.

$$3\,Mg(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} Mg_3N_2(s) \qquad (23.34)$$

El ion nitruro es una base muy fuerte y en disolución acuosa acepta protones de las moléculas de agua formándose moléculas de amoníaco e iones hidróxido.

$$N^{3-}(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(aq) + 3\,OH^-(aq)$$

En la reacción del nitruro de magnesio con agua, el magnesio y los iones hidróxido se combinan formando el $Mg(OH)_2$ insoluble y el amoníaco se libera como un gas, fácilmente detectable por su olor.

$$Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_3(g)$$

El nitrógeno se combina con otros no metales formando enlaces covalentes y produciéndose nitruros covalentes. El enlace de estos nitruros puede describirse utilizando los principios generales presentados en los Capítulos 11 y 12. Ejemplos de nitruros binarios covalentes son $(CN)_2$, P_3N_5, As_4N_4, S_2N_2 y S_4N_4. Al combinarse el nitrógeno con los elementos del Grupo 13 se producen compuestos de la forma MN (donde M = B, Al, Ga, In o Tl). Estos productos son isoelectrónicos con el grafito y el diamante, y tienen una estructura similar. Un cuarto tipo de nitruros binarios son los nitruros metálicos con fórmulas como MN, M_3N y M_4N. Se trata de compuestos intersticiales en los que los átomos de N ocupan algunos o todos los intersticios de la estructura metálica. Estos compuestos son sólidos duros, químicamente inertes y de alto punto de fusión con importantes aplicaciones como materiales refractarios y catalizadores. Los ejemplos típicos son el TiN, VN y UN cuyos puntos de fusión son 2950 °C, 2050 °C y 2800 °C, respectivamente.

Hidruros del nitrógeno

En este texto ya se ha hablado mucho del principal hidruro del nitrógeno: el amoníaco, NH_3. Ahora estudiaremos otros hidruros menos conocidos. Si se sustituye un átomo de H en el NH_3 por el grupo $-NH_2$, la molécula resultante es la *hidracina*, H_2N-NH_2 o N_2H_4, ($pK_{b_1} = 6{,}07$; $pK_{b_2} = 15{,}05$). La sustitución de un átomo de H en el NH_3 por $-OH$ produce la *hidroxilamina*, NH_2OH, ($pK_b = 8{,}04$). La hidracina y la hidroxilamina son bases débiles y, debido a sus dos átomos de N, el N_2H_4 se ioniza en dos etapas. La hidracina y la hidroxilamina forman sales similares a las sales de amonio, como $N_2H_5^+NO_3^-$, $N_2H_6^{2+}SO_4^{2-}$ y $NH_3OH^+Cl^-$. Estas sales se hidrolizan en agua dando disoluciones ácidas.

La hidracina y algunos de sus derivados arden en el aire desprendiendo grandes cantidades de calor y se utilizan como combustibles de cohetes. Para la combustión de la hidracina,



▲ Imagen de una prueba de los propulsores de elevación del transbordador espacial *Columbia*, que utilizan como combustible la metilhidracina, CH_3NHNH_2.

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -622{,}2\ kJ \qquad (23.35)$$

La reacción (23.35) también puede utilizarse para eliminar el $O_2(g)$ disuelto en el agua de las calderas. La hidracina es especialmente adecuada para este fin porque no se forman sales (compuestos iónicos) que puedan crear problemas en el agua. La obtención industrial de la hidracina se vió en el Capítulo 4, apartado *Atención a ...*.

Tanto la hidracina como la hidroxilamina pueden actuar ya sea como agentes oxidantes o reductores (habitualmente como reductores), dependiendo del pH y de las sustancias con las que reaccionan. La oxidación de la hidracina en disolución ácida por medio del ion nitrito produce *ácido hidrazoico*, HN_3(aq).

$$N_2H_5^+(aq) + NO_2^-(aq) \longrightarrow HN_3(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad (23.36)$$

El HN_3 puro es un líquido incoloro que hierve a 37 °C. Es muy inestable y detona si se le mueve mucho. En disolución acuosa el HN_3 es un ácido débil; sus sales se denominan *azidas*. Las azidas se parecen a los cloruros en algunas propiedades (por ejemplo, el AgN_3 es insoluble en agua) pero son inestables. Algunas azidas (como la azida de plomo) se usan para fabricar detonadores. Los sistemas de seguridad de bolsas de aire (air bags) en los automóviles están basados en el $N_2(g)$ liberado al descomponerse la azida de sodio, NaN_3, (Capítulo 6, apartado *Atención a ...*).

$$:\ddot{N}=N=\ddot{N}-H \rightleftharpoons :N\equiv N-\ddot{\underset{..}{N}}-H$$

Óxidos de nitrógeno

Una de las características interesantes de los óxidos de nitrógeno es que todos tienen energías Gibbs de formación *positivas*. Esto indica que estos óxidos son termodinámicamente inestables. Por ejemplo,

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -208\text{ kJ (a 298 K)} \qquad (23.37)$$

En realidad, el $N_2O(g)$ es bastante estable a temperatura ambiente porque la descomposición tiene una energía de activación muy alta, aproximadamente 250 kJ mol^{-1}. A temperaturas más altas (aproximadamente 600 °C) la velocidad de descomposición se hace apreciable. La reacción (23.27) explica que el N_2O sea capaz de soportar la combustión, el $O_2(g)$ necesario para la misma se obtiene por descomposición del N_2O y se producen reacciones globales como las siguientes:

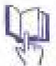


▲ Combustión de una malla de cobre en $N_2O(g)$.

$$H_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow H_2O(l) + N_2(g)$$
$$Cu(s) + N_2O(g) \longrightarrow CuO(s) + N_2(g)$$

Todos los óxidos de nitrógeno son gases a 25 °C excepto el N_2O_5, que es un sólido con una presión de sublimación de 1 atm a 32,5 °C. Es imposible obtener puro el $NO_2(g)$ que es de color marrón o su dímero incoloro el $N_2O_4(g)$ a temperaturas comprendidas entre −10 °C y 140 °C porque existe un equilibrio entre ambos gases (recuerde la Figura 16.8). A temperaturas más bajas puede obtenerse el N_2O_4 puro en forma de sólido y por encima de 140 °C el equilibrio en fase gaseosa está desplazado hacia el $NO_2(g)$. En estado sólido el N_2O_3 es azul pálido y en estado líquido, azul brillante.

Todos los nitratos se descomponen al calentarse, pero sólo el NH_4NO_3 da $N_2O(g)$. Los nitratos de metales activos como el $NaNO_3$ dan el correspondiente nitrito y $O_2(g)$. Los nitratos de metales menos activos, como el $Pb(NO_3)_2$ dan el óxido metálico, $NO(g)$ y $O_2(g)$. En la Tabla 23.8 se indican los métodos de preparación de los óxidos de nitrógeno.



Película sobre el dióxido de nitrógeno y el tetróxido de dinitrógeno

TABLA 23.8 Preparación de los óxidos de nitrógeno

Óxido	Método de preparación
N_2O	$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$
NO	$3\,Cu(s) + 8\,H^+(aq) + 2\,NO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$
N_2O_3	$2\,NO(g) + N_2O_4(g) \xrightarrow{-20\,°C} 2\,N_2O_3(l)$
NO_2	$2\,Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$
	$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \qquad K_p = 1,6 \times 10^{12}$ (a 298 K)
N_2O_4	$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad K_p = 8,84$ (a 298 K)
N_2O_5	$4\,HNO_3(l) + P_4O_{10}(s) \xrightarrow{-10\,°C} 4\,HPO_3(s) + 2\,N_2O_5(s)$

Como ya se ha mencionado al examinar el carácter metálico o no metálico de los elementos del Grupo 15, los óxidos del nitrógeno son ácidos. El N_2O_3 y N_2O_5 son los anhídridos ácidos del ácido nitroso y ácido nítrico, respectivamente. El NO_2 produce HNO_3 y NO al reaccionar con el agua (recuerde la Ecuación 8.8). Sin embargo el NO_2 no es un anhídrido ácido en el sentido habitual del término; está relacionado con el ácido *hiponitroso*, $H_2N_2O_2$ (HON═NOH), que se descompone produciendo N_2O y H_2O.

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Compuestos del fósforo

El compuesto más importante del fósforo y el hidrógeno es la *fosfina*, PH_3. Este compuesto es similar al amoníaco, actuando, por ejemplo, como una base y formando compuestos de fosfonio (PH_4^+). Al contrario que el amoníaco, el PH_3 es térmicamente inestable. La fosfina se produce por dismutación del P_4 en una disolución acuosa básica.

▶ La fosfina es muy venenosa y ha sido utilizada para fumigar a roedores e insectos.

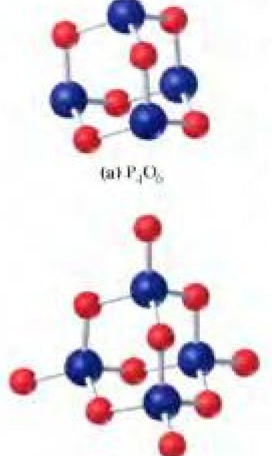
$$P_4(s) + 3\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,H_2PO_2^-(aq) + PH_3(g)$$

Una molécula similar del fósforo(III) es el *tricloruro de fósforo*, PCl_3. Una reacción típica del PCl_3 es la hidrólisis que produce los ácidos clorhídrico y fosforoso.

$$PCl_3(l) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(aq) + 3\,H_3O^+(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$

El PCl_3 es el haluro de fósforo más importante y a partir de él pueden obtenerse muchos compuestos de fósforo(III). El PCl_3 se obtiene por reacción directa del $Cl_2(g)$ con fósforo elemental. Aunque puede que nunca vea el PCl_3, los productos químicos obtenidos a partir de él están en todas partes: jabones y detergentes, plásticos y caucho sintético, nylon, aceites para motores e insecticidas y herbicidas. Se pueden sustituir uno o más átomos de cloro del PCl_3 por una gran variedad de grupos orgánicos dando una familia de compuestos semejantes a la fosfina. Estos compuestos son buenas bases de Lewis y pueden actuar como ligandos en la formación de iones complejos.

Por reacción de Cl_2 y PCl_3 en tetraclorometano (CCl_4) se obtiene el haluro PCl_5. En fase gaseosa, el PCl_5 está formado por moléculas discretas de forma bipiramidal-trigonal. En el estado sólido, existe como $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, cuyos iones son tetraédrico y octaédrico, respectivamente.



▲ **FIGURA 23.15**
Estructuras moleculares del P_4O_6 y P_4O_{10}

Óxidos y oxoácidos del fósforo

Las fórmulas más simples que se pueden escribir para los óxidos que tienen fósforo en los estados de oxidación +3 y +5 son P_2O_3 y P_2O_5, respectivamente. Los nombres que les corresponden son "trióxido de fósforo" y "pentóxido de fósforo." Sin embargo, P_2O_3 y P_2O_5 son sólo fórmulas empíricas. Las fórmulas moleculares verdaderas de los óxidos son el doble de las ya escritas, es decir, P_4O_6 y P_4O_{10}.

La estructura de ambos óxidos se basa en el tetraedro de P_4 y por ello debe tener *cuatro* átomos de P, y no sólo dos. Como se muestra en la Figura 23.15a, en el P_4O_6 un átomo de O hace de puente entre cada par de átomos de P del tetraedro P_4, lo que significa que hay *seis* átomos de O por cada tetraedro P_4. En el P_4O_{10}, además de los seis átomos de O de los puentes, hay un átomo de O unido a cada átomo de P del vértice (Figura 23.15b). Esto significa que hay en total *diez* átomos de O por cada tetraedro P_4.

La reacción del P_4 con una cantidad limitada de $O_2(g)$ produce P_4O_6 y si se utiliza un exceso de $O_2(g)$, se obtiene P_4O_{10}. Ambos óxidos reaccionan con el agua para dar oxoácidos, ambos son *anhídridos ácidos*.

$$P_4O_6(l) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido fosforoso}}{4\,H_3PO_3(aq)}$$

$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido fosfórico}}{4\,H_3PO_4(l)} \qquad (23.38)$$

El ácido fosfórico ocupa el séptimo lugar entre los productos químicos más fabricados en los Estados Unidos, con una producción anual superior a 13 millones de toneladas. Se le utiliza principalmente para obtener fertilizantes, pero también se utiliza para tratar metales haciéndolos más resistentes a la corrosión. El ácido fosfórico tiene muchas aplicaciones en la industria alimentaria; se le emplea para preparar levaduras químicas y cereales instantáneos, en la fabricación de queso, para curar jamones y para hacer amargos los refrescos.

Si se combinan P_4O_{10} y H_2O con la razón molar 1:6 según la reacción (23.38), el producto líquido debería ser H_3PO_4 puro, es decir, H_3PO_4 al 100 por cien, un compuesto denominado ácido *ortofosfórico*. Sin embargo, un análisis del líquido indica que sólo tiene aproximadamente el 87,3 por ciento de H_3PO_4. El fósforo "que falta" está en el líquido pero como $H_4P_2O_7$, un compuesto denominado ácido *difosfórico* o *pirofosfórico*. Se forma una molécula de ácido difosfórico cuando se elimina una molécula de H_2O entre dos moléculas de ácido ortofosfórico, como se muestra en la Figura 23.16. Si se une una tercera molécula de ácido ortofosfórico eliminándose otra molécula de H_2O, el producto es el ácido *trifosfórico*, $H_5P_3O_{10}$, y así sucesivamente. Las estructuras de cadenas de ácido fosfórico se denominan en su conjunto ácidos *polifosfóricos* y sus sales se denominan *polifosfatos*. Hay dos derivados de los ácidos polifosfóricos especialmente importantes que están en los organismos vivos y se denominan ADP y ATP. La letra A del acrónimo se refiere a la adenosina, una combinación de una base orgánica denominada adenina y un azúcar con cinco carbonos denominado ribosa. Si esta combinación de la adenosina se une a un ion difosfato, el producto es ADP, difosfato de adenosina. Si se une un ion fosfato al ADP se obtiene ATP, trifosfato de adenosina. En el Capítulo 28 se describen con más detalle estos polifosfatos.

La mayor parte del ácido fosfórico se obtiene por reacción entre el ácido sulfúrico y el apatito.

$$\underset{\text{fluorapatito}}{3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2(s)} + 10\,H_2SO_4(\text{aq concd}) + 20\,H_2O(l) \longrightarrow$$

$$6\,H_3PO_4(aq) + \underset{\text{yeso}}{10\,CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)} + 2\,HF(aq) \qquad (23.39)$$

El HF se convierte en Na_2SiF_6, que es insoluble, y el yeso formado se filtra junto con otras impurezas insolubles. El ácido fosfórico se concentra por evaporación. El ácido fosfórico obtenido mediante este "proceso húmedo" contiene una gran variedad de iones metálicos como impurezas y es de color verde oscuro o marrón. Sin embargo, es adecuado para fabricar fertilizantes y para procesos metalúrgicos.

Ácido ortofosfórico H_3PO_4

Ácido difosfórico (ácido pirofosfórico) $H_4P_2O_7$

Ácido trifosfórico $H_5P_3O_{10}$

▲ **FIGURA 23.16 Formación de los ácidos polifosfóricos**
Los puentes P—O—P se forman por eliminación de moléculas de H_2O.

Si se utiliza el H_3PO_4 de la reacción (23.29) en vez del H_2SO_4 para tratar el apatito, el producto principal es el dihidrógeno fosfato de calcio, un fertilizante que contiene del 20 al 21 por ciento de P y que se comercializa bajo el nombre de *superfosfato triple*.

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2(s) + 14\ H_3PO_4(aq\ concd) + 10\ H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{superfosfato triple}}{10\ Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s)} + 2\ HF(aq) \qquad (23.40)$$



▲ La eutrofización natural de un lago se acelera en gran medida por los fosfatos procedentes de las aguas residuales y los restos de fertilizantes utilizados en agricultura.

Un problema medioambiental relacionado con el fósforo

Los fosfatos se utilizan abundantemente como fertilizantes porque el fósforo es un nutriente indispensable para el crecimiento de las plantas. Esta utilización masiva de fertilizantes puede conducir a la contaminación por fosfatos de lagos, estanques y arroyos, provocando una explosión del crecimiento de plantas, especialmente algas. Las algas consumen el oxígeno del agua, llegando incluso a morir los peces. Este tipo de cambio, que ocurre en lagos y arroyos de agua dulce como resultado de su enriquecimiento en nutrientes, se denomina **eutrofización**. Es un proceso natural que tiene lugar en periodos de tiempo geológicos, pero puede ser acelerado en gran medida por la actividad humana.

Las fuentes naturales de nutrientes de las plantas incluyen los restos de animales, la descomposición de materia orgánica muerta y la fijación natural de nitrógeno. Las fuentes resultantes de la actividad humana incluyen los residuos industriales y los líquidos procedentes de las plantas municipales de tratamiento de aguas residuales, además de los restos de fertilizantes. Una manera de disminuir la aportación de fosfatos al medio ambiente es eliminándolos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Al procesar este agua, los polifosfatos se degradan a ortofosfatos por acción bacteriana. Entonces se precipitan los ortofosfatos ya sea como fosfatos de hierro(III), fosfatos de aluminio o como fosfato de calcio o hidroxiapatito $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$. La precipitación se lleva a cabo generalmente mediante sulfato de aluminio, cloruro de hierro(III) o hidróxido de calcio (cal apagada). En una planta de tratamiento moderna bien equipada pueden eliminarse de las aguas residuales hasta el 98 por ciento de los fosfatos.

23.5 No metales del Grupo 14: carbono y silicio

Las diferencias entre el carbono y el silicio, resumidas en la Tabla 23.9, son quizás las más sorprendentes que pueden encontrarse entre los elementos del segundo y tercer período de

TABLA 23.9 Comparación de las propiedades del carbono y el silicio

Carbono	Silicio
• Dos formas alotrópicas más importantes: grafito y diamante	• Una forma cristalina estable semejante al diamante
• Forma dos óxidos *gaseosos* estables, CO y CO_2 y otros menos estables, como el C_3O_2	• Forma sólo un óxido sólido (SiO_2), que es estable a temperatura ambiente; el otro óxido (SiO) sólo es estable en el intervalo de temperaturas 1180-2480 °C
• Insoluble en medio alcalino	• Reacciona en medio alcalino formándose $H_2(g)$ y SiO_4^{4-} (aq)
• El principal oxoanión es el CO_3^{2-}, que tiene una forma trigonal-plana	• El principal oxoanión es el SiO_4^{4-}, que tiene una forma tetraédrica
• Gran tendencia a la concatenación[a], formándose cadenas lineales y ramificadas y anillos de hasta centenares de átomos de C	• Menor tendencia a la concatenación[a], formándose cadenas de átomos de silicio limitadas a aproximadamente seis átomos de Si
• Forma con facilidad enlaces múltiples utilizando los conjuntos de orbitales $sp^2 + p$ y $sp + p^2$	• La formación de enlaces múltiples es mucho menos frecuente que para el carbono
• Valores aproximados de las energías de enlace simple, kJ mol^{-1}: C—C, 347; C—H, 414; C—O, 360	• Valores aproximados de las energías de enlace simple, kJ mol^{-1}: Si—Si, 226; Si—H, 318; Si—O, 464

[a] El término concatenación se refiere a la unión entre sí de átomos semejantes formando cadenas.

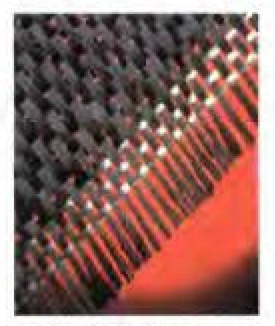
un grupo de la tabla periódica. Como indican las energías de enlace aproximadas, los fuertes enlaces C—C y C—H explican el papel central que juegan las cadenas y anillos de átomos de carbono en el comportamiento químico del carbono. El estudio de estas cadenas y anillos y de los átomos enlazados a ellos es el objeto de la química orgánica (Capítulo 27) y la bioquímica (Capítulo 28). La debililidad relativa de los enlaces Si—Si y Si—H implica una "química orgánica" del silicio menos importante y la fuerza del enlace Si—O explica la predominancia de los silicatos y compuestos afines entre los compuestos del silicio.

Obtención y aplicaciones del carbono

El grafito se distribuye ampliamente en la corteza terrestre, algunos de estos depósitos son suficientemente ricos para ser explotados comercialmente. Sin embargo, la mayor parte del grafito industrial puede sintetizarse a partir de materiales que contienen carbono, por ejemplo, el coque. El requisito clave es calentar el material de contenido alto en carbono hasta una temperatura de aproximadamente 3000 °C en un horno eléctrico. En este proceso los átomos de carbono se fusionan formando sistemas de anillos cada vez más grandes alcanzando finalmente la estructura del grafito.

El grafito es un lubricante excelente, incluso seco. Esto se debe a que los planos de átomos de carbono unidos entre sí por fuerzas relativamente débiles pueden desplazarse unos sobre otros (recuerde la Figura 13.33). Una aplicación útil de esta propiedad son las minas de lápices, consistentes hoy en día en finas barras hechas de una mezcla de grafito y arcilla que resbala fácilmente sobre el papel. La aplicación principal del grafito se debe a su capacidad de conducir la corriente eléctrica, el grafito se utiliza en electrodos de baterías y en electrólisis industriales. El empleo del grafito en moldes de fundición, hornos y otros dispositivos de alta temperatura se basa en su capacidad de resistir temperaturas altas.

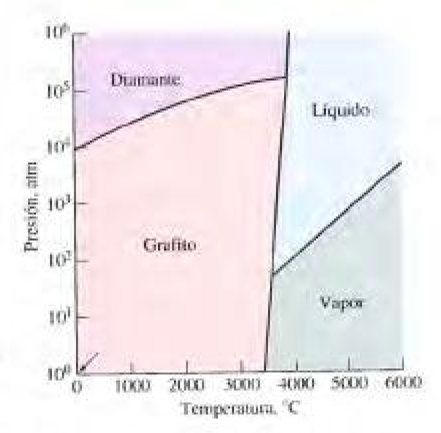
Una nueva aplicación del grafito consiste en combinar fibras de grafito y diferentes plásticos para obtener materiales compuestos resistentes y ligeros. Estos materiales compuestos se utilizan en productos que van desde raquetas de tenis hasta aviones ligeros. Las fibras de grafito pueden obtenerse calentando a temperatura muy alta una fibra de alto contenido en carbono como el rayón, todo el material volátil desaparece quedando un residuo de carbono con estructura de grafito.



▶ Tejido que se utiliza en materiales compuestos obtenidos a partir de fibras de carbón.

Como se indica en el diagrama de fases del carbono de la Figura 23.17, el grafito es la forma más estable del carbono, no sólo a presión y temperatura ambiente, sino hasta temperaturas de 3000 °C y presiones de 10^4 atm o superiores. El diamante es la forma más estable del carbono a presiones muy altas. Los diamantes pueden sintetizarse a partir de grafito calentándole hasta temperaturas de 1000-2000 °C y sometiéndolo a presiones de 10^5 atm o más. Generalmente el grafito se mezcla con un metal como el hierro. El metal funde y el grafito se convierte en diamante dentro del metal líquido. Los diamantes pueden extraerse entonces del metal solidificado.

Según la Figura 23.17, se podría esperar que el diamante se convirtiese en grafito a presión y temperatura ambiente. Afortunadamente para la industria de joyería y para aquellos que valoran los diamantes como gemas, los cambios de fase que requieren una reor-



▶ **FIGURA 23.17**
Diagrama de fases simplificado del carbono
Para incluir el gran intervalo de presiones necesario (de 1 a 10^6 atm), se utiliza una escala logarítmica para la presión. La flecha señala el punto 1 atm, 25 °C.

▶ Debido a la importancia que se espera tengan en el futuro, la revista *Science* nombró "Molécula del año" en 1990 a las películas de diamante y en 1991 a los fullerenos.

ganización del tipo de enlace y estructura del cristal suelen tener lugar de forma extremadamente lenta. Este es el caso de la transición diamante-grafito.

Los diamantes utilizados como piedras preciosas son generalmente diamantes naturales. Con fines industriales se utilizan especímenes inferiores de diamantes naturales o, cada vez más, diamantes sintéticos. La utilización en la industria depende de dos propiedades clave. Los diamantes se utilizan como abrasivos debido a su gran dureza (10 en la escala de dureza de Mohs). No se conoce ninguna sustancia más dura. Los diamantes también tienen una conductividad térmica alta (disipan el calor rápidamente) y se utilizan en las fresas de maquinaria para cortar acero y otros materiales duros. La disipación rápida del calor hace el proceso de corte más rápido y prolonga la vida de la fresa. Una nueva aplicación ha sido la creación de películas de diamante, que pueden depositarse directamente sobre los metales.


▲ Diamantes sintéticos

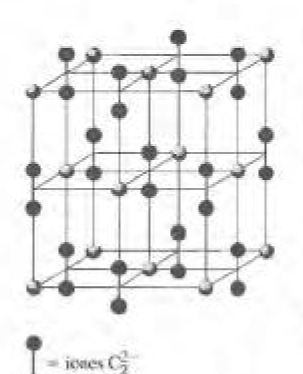

Modelos de las formas alotrópicas del carbono

El carbono puede obtenerse en otras formas de estructura cristalina mixta o amorfa. La combustión incompleta del gas natural, como la de un mechero Bunsen mal ajustado en el laboratorio, produce una llama humeante. Este humo puede depositarse como un hollín de polvo muy fino denominado negro de humo. El **negro de humo** se utiliza como relleno de la goma en los neumáticos (varios kilogramos por neumático), como pigmento en tintas de imprenta y como material de transferencia en papel de calco, cintas de máquina de escribir, impresoras láser y máquinas fotocopiadoras. Al descomponer grafito se han aislado recientemente nuevas formas alotrópicas del carbono. Estas formas alotrópicas denominadas fullerenos y nanotubos se introdujeron en la Sección 13.7. Recuerde que la molécula de C_{60} es extraordinariamente estable y tiene una forma semejante a la de un balón de fútbol (12 caras pentagonales, 20 caras hexagonales y 60 vértices). Hay otros fullerenos además del C_{60}. Entre ellos están C_{70}, C_{74} y C_{82}. Los fullerenos se suelen obtener descomponiendo grafito mediante un láser en atmósfera de helio. Como el nitrógeno y el oxígeno interfieren con el proceso de formación de los fullerenos, el hollín (procedente de la combustión de hidrocarburos en el aire) no contiene fullerenos.

Otros dos materiales de carbono dignos de mención son el coque y el carbón vegetal. Cuando se calienta carbón en ausencia de aire, se desprenden las sustancias volátiles dejando un residuo de alto contenido en carbono denominado *coque*. Este mismo tipo de destilación destructiva de la madera produce *carbón vegetal*. Actualmente el coque es el principal agente reductor en metalurgia. Se utiliza en los altos hornos para reducir el óxido de hierro a hierro metálico.

Compuestos inorgánicos del carbono

En los Capítulos 27 y 28 se estudiará el área más extensa de la química del carbono, la química orgánica y la bioquímica. En el Capítulo 8 y en otras partes del texto se han estudiado los carbonatos y los óxidos que son los compuestos inorgánicos del carbono más



▲ **Estructura del carburo de calcio**

importantes. A continuación se examinan brevemente otros compuestos inorgánicos del carbono.

El carbono se combina con los metales para formar *carburos*. En muchos casos, los átomos de carbono ocupan los huecos o intersticios de las estructuras metálicas formando *carburos intersticiales*. Los carburos de metales activos son iónicos. El *carburo de calcio* se forma por reacción a temperatura alta de la cal y el coque.

$$CaO(s) + 3\,C(s) \xrightarrow{2000\ °C} CaC_2(s) + CO(g) \qquad (23.41)$$

El carburo de calcio es importante porque a partir de él puede obtenerse acetileno ($HC \equiv CH$) A su vez, el acetileno puede utilizarse para sintetizar muchos compuestos químicos.

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \qquad (23.42)$$

El sólido CaC_2 puede considerarse como una red cúbica centrada en las caras de iones Ca^{2+} con los iones C_2^{2-} ocupando los huecos octaédricos.

El *disulfuro de carbono*, CS_2, puede sintetizarse por reacción del metano y el azufre vapor en presencia de un catalizador.

$$CH_4(g) + 4\,S(g) \longrightarrow CS_2(l) + 2\,H_2S(g) \qquad (23.43)$$

El disulfuro de carbono es un líquido volátil, altamente inflamable, que actúa como disolvente del azufre, fósforo, bromo, yodo y las grasas y aceites. Se utiliza cada vez menos como disolvente porque es tóxico. Otras aplicaciones impotantes son la obtención de rayón y celofán.

El *tetracloruro de carbono*, CCl_4, puede prepararse por cloración directa del metano.

$$CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4\,HCl(g) \qquad (23.44)$$

El CCl_4 ha sido muy utilizado como disolvente, agente de limpieza en seco y extintor de incendios, pero cada vez se utiliza menos porque causa daños en el hígado y los riñones y es carcinógeno.

Ciertas agrupaciones de átomos, varias de ellas conteniendo átomos de C, se comportan de modo similar a los halógenos. Estas agrupaciones, denominadas *pseudohalógenos* son, por ejemplo:

—CN (cianuro) —OCN (cianato) —SCN (tiocianato) —N_3 (azida)

El ion *cianuro*, CN^-, al igual que los iones haluro, X^-, forma una sal insoluble, AgCN, y un ácido, HCN. Al contrario que el HCl, el ácido cianhídrico es un ácido muy débil. Otra diferencia importante es que el CN^- es venenoso. A pesar de su gran toxicidad, el HCN, un líquido que hierve a temperatura próxima a la ambiente, tiene importantes aplicaciones en la producción de plásticos. La combinación de dos grupos cianuro produce el cianógeno, $(CN)_2$. Este gas, al igual que el gas cloro, se dismuta en medio básico.

$$(CN)_2 + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow CN^-(aq) + OCN^-(aq) + H_2O(l) \qquad (23.45)$$

El cianógeno se utiliza en síntesis orgánica, como fumigante y como propulsor de cohetes.

Obtención y aplicaciones del silicio

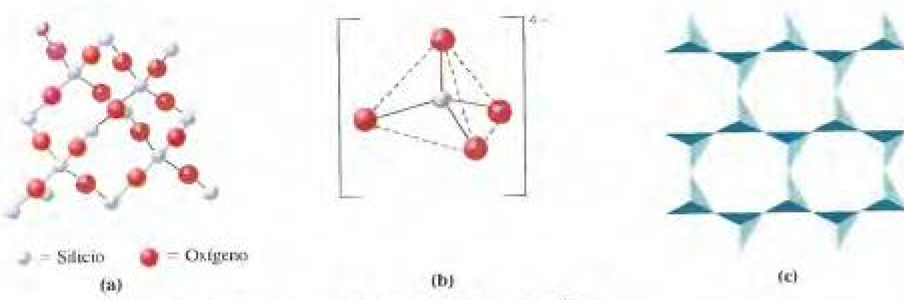
El silicio elemental se obtiene al reducir el cuarzo o la arena (SiO_2) por reacción con coque en un horno eléctrico de arco.

$$SiO_2 + 2\,C \xrightarrow{\Delta} Si + 2\,CO(g) \qquad (23.46)$$

El Si de gran pureza utilizado en células solares se puede obtener reduciendo el Na_2SiF_6 con Na metálico. Recuerde que el Na_2SiF_6 es un subproducto de la formación de fertilizantes de fosfato (Sección 23.4, apartado de óxidos y oxoácidos del fósforo). El Si de gran pureza es necesario para fabricar transistores y otros dispositivos semiconductores.

Óxidos de silicio

La química de los óxidos de carbono (CO y CO_2) se vio en el Capítulo 8. El silicio forma un sólo óxido estable, de fórmula empírica SiO_2, la **sílice**. En la sílice cada átomo de



▲ **FIGURA 23.18 Estructuras de la sílice y los silicatos**
(a) Red tridimensional de enlaces en la sílice, SiO_2. **(b)** El anión silicato, SiO_4^{4-}, que se encuentra en los materiales con silicatos. El átomo de Si está en el centro del tetraedro rodeado por cuatro átomos de O. **(c)** Descripción de la estructura de la mica utilizando tetraedros para representar las unidades SiO_4. También hay cationes K^+ y Al^{3+} pero no se muestran. Esta es la forma que habitualmente utilizan los especialistas científicos en materiales para representar los silicatos y materiales afines.

Si está unido a *cuatro* átomos de O y cada átomo de O a *dos* átomos de Si. La estructura es la de un sólido de red covalente, como se sugiere en la Figura 23.18a. Esta estructura recuerda a la del diamante y la sílice tiene algunas propiedades semejantes a él. Por ejemplo, el cuarzo, una forma de sílice, tiene una dureza en la escala de Mohs de 7 (comparado con 10 para el diamante), y un punto de fusión alto (aproximadamente 1700 °C) y no conduce la electricidad. La sílice es la materia prima básica en las industrias del vidrio y la cerámica.

La pieza clave de todos los *silicatos* es el tetraedro SiO_4^{4-} representado en la Figura 23.18b. Estos tetraedros pueden disponerse según una gran variedad de formas.

- *Tetraedro SiO_4 simple*. Los minerales típicos cuyos aniones son tetraedros simples SiO_4^{4-} son la *torita* ($ThSiO_4$) y el *zircón* ($ZrSiO_4$).



¿Está preguntándose...?

¿Por qué la sílice (SiO_2) no existe en forma de molécula sencilla como sucede con el CO_2?

Como los elementos carbono y silicio están en el Grupo 14 de la tabla periódica y tienen cuatro electrones de valencia, sería de esperar que formasen óxidos con propiedades similares. En el CO_2 el solapamiento lateral de los orbitales 2*p* de los átomos de C y O es grande (*véase* la Sección 12.4). Un enlace doble carbono-oxígeno es más fuerte (799 kJ mol^{-1}) que dos enlaces simples (2 × 360 kJ mol^{-1}). Esto nos lleva a la conocida estructura de Lewis del CO_2.

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

El silicio, al estar en el tercer período, tendría que utilizar orbitales 3*p* para formar los dobles enlaces con el oxígeno. El solapamiento lateral de estos orbitales con los orbitales 2*p* del oxígeno es pequeño. Desde el punto de vista energético, se obtiene una disposición de enlace más fuerte si los átomos de Si forman *cuatro* enlaces simples con átomos de O (energía de enlace: 4 × 464 kJ mol^{-1} = 1856 kJ total) en vez de *dos* dobles enlaces (energía de enlace: 2 × 640 kJ mol^{-1} = 1280 kJ total). Como cada átomo de O debe estar unido simultáneamente a dos átomos de Si, el resultado es una red de enlaces —Si—O—Si— (*véase* la Figura 23.18).

En la Tabla 23.6 se comparan las propiedades de los miembros del segundo y tercer período del Grupo 16, O y S. Este es otro ejemplo de cómo se diferencian el miembro del segundo período (en este caso el carbono) de los miembros de periodos más altos de su mismo grupo.



- *Dos tetraedros SiO_4 unidos vértice a vértice.* Los átomos de silicio en los dos tetraedros comparten un átomo de O en el anión $Si_2O_7^{6-}$, que se encuentra en el mineral thortveitita ($Sc_2Si_2O_7$).
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando largas cadenas.* Cada átomo de Si comparte un átomo de O con el átomo de Si del tetraedro adyacente en ambos lados. Un ejemplo es el mineral *espodumena*, fuente principal del litio y sus compuestos. Su fómula empírica es $LiAl(SiO_3)_2$.
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando una doble cadena.* La mitad de los átomos de Si comparten tres de sus cuatro átomos de O con los átomos de Si de los tetraedros adyacentes y la otra mitad comparten sólo dos. En la *serpentina fibrosa* las cadenas dobles se unen entre sí por medio de cationes (principalmente Mg^{2+}); este mineral tiene un aspecto fibroso. Su fómula empírica es $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$.
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando láminas.* Cada átomo de Si comparte los átomos de O con los átomos de Si de tres tetraedros adyacentes. Esta estructura se muestra en la Figura 23.18c. En la *moscovita*, de fórmula empírica $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, los contraiones que unen las láminas en capas son principalmente K^+ y Al^{3+}. El enlace interno de las láminas es más fuerte que el existente entre ellas, por ello la mica se resquebraja fácilmente.
- *Tetraedros SiO_4 unidos formando estructuras tridimensionales.* Se obtienen estructuras tridimensionales de tetraedros cuando cada átomo de Si comparte todos los átomos de O con los átomos de Si de cuatro tetraedros adyacentes, como en la Figura 23.18a. Esta es la disposición más frecuente y aparece en la sílice (cuarzo) y en la mayor parte de los silicatos.

▶ El H_4SiO_4 se denomina ácido *orto*silícico. Cuando en el ácido *orto* se elimina una combinación de un átomo H y un grupo OH (equivalente a una molécula de H_2O), el ácido resultante, H_2SiO_3, se denomina ácido *meta*silícico.

El SiO_2 es un óxido débilmente ácido que se disuelve lentamente en las bases fuertes. Forma una serie de silicatos, como el Na_4SiO_4 (ortosilicato de sodio) y Na_2SiO_3 (metasilicato de sodio). Estos compuestos son algo solubles en agua y por ello se denominan a veces "vidrios solubles".

Los aniones silicatos son bases y cuando se acidifican producen ácidos silícicos, que son inestables y se descomponen dando sílice. Sin embargo, la sílice obtenida no es un sólido o polvo cristalino. Dependiendo de la acidez de la disolución, la sílice se obtiene como una suspensión coloidal, un precipitado gelatinoso o gel con apariencia de sólido en el que está atrapada toda el agua. Estos silicatos hidratados son polímeros de sílice formados por eliminación de moléculas de agua entre moléculas vecinas de ácido silícico. El proceso comienza con la reacción

$$SiO_4^{4-}(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow Si(OH)_4$$

y es seguido por

$$HO-Si(OH)_2-OH + HO-Si(OH)_2-OH + \cdots \longrightarrow \longrightarrow (xSiO_2 \cdot yH_2O)$$

sílice coloidal

donde el —H y el —OH se combinan formándose agua (HOH) y estableciéndose puentes de Si—O—Si.

Cerámicas y vidrio Los polímeros de silicato hidratado son importantes en la industria cerámica. Una dispersión coloidal de partículas en un líquido se denomina *sol*. El sol puede introducirse en un molde y, tras eliminar algo del líquido, convertirse en un *gel*. Este gel se procesa para obtener el producto cerámico final. Mediante este proceso sol-gel pueden obtenerse algunos materiales cerámicos extraordinariamente ligeros.

Las aplicaciones de estos materiales cerámicos avanzados se clasifican en dos categorías generales: (1) las de naturaleza eléctrica, magnética u óptica (como la fabricación de



▲ Componentes cerámicos de un motor de automóvil.

componentes de circuitos integrados) y (2) las aplicaciones que se derivan de las propiedades estructurales y mecánicas de la cerámica a alta temperatura. Estas últimas propiedades se han estudiado al desarrollar componentes cerámicos para turbinas de gas y motores de automóviles. Es muy posible que el motor de automóvil sea en el futuro un motor de cerámica, más ligero y más eficiente en el consumo de combustible gracias a temperaturas de trabajo más altas. Algunos motores utilizan ya varios componentes cerámicos. Hay algo de cierto en considerar este futuro cerámico como una nueva edad de piedra.

Si los carbonatos de sodio y calcio se mezclan con arena y se funden a alrededor de 1500 °C, el resultado es una mezcla líquida de silicatos de sodio y calcio. El líquido se hace más viscoso al enfriarse y acaba solidificando en un sólido que es transparente a la luz; este sólido se denomina **vidrio**. Los sólidos cristalinos tienen un orden de largo alcance, mientras que los vidrios son sólidos *amorfos* en los que el orden se extiende sólo sobre distancias cortas. Piense en las unidades estructurales del vidrio (aniones silicato) como revueltas entre sí en vez de dispuestas regularmente. Un vidrio y un sólido cristalino también difieren en su comportamiento al fundir. El vidrio se ablanda y funde en un intervalo de temperatura grande, mientras que el sólido cristalino tiene un punto de fusión bien definido. Los distintos tipos de vidrio y los métodos para fabricarlos se describen en el apartado *Atención a...*, al final del capítulo.

Derivados orgánicos del silicio

Se conocen varios compuestos de silicio e hidrógeno, pero como los enlaces simples Si—Si no son demasiado fuertes, la longitud de la cadena en estos compuestos denominados *silanos* se limita a seis.

$$\underset{\text{Monosilano}}{H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{Si}}-H} \qquad \underset{\text{Disilano}}{H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{Si}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{Si}}-H} \qquad \underset{\text{Trisilano}}{H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{Si}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{Si}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{Si}}-H} \quad \ldots \quad \underset{\text{Hexasilano}}{Si_6H_{14}}$$

Los átomos de H de los silanos pueden ser sustituidos por otros átomos o grupos de átomos obteniéndose compuestos denominados *organosilanos*. Es típica la reacción directa entre el Si y el cloruro de metilo, CH_3Cl.

$$2\,CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

La reacción del diclorodimetilsilano, $(CH_3)_2SiCl_2$, con agua produce un compuesto interesante, el *dimetilsilanol*, $(CH_3)_2Si(OH)_2$. El dimetilsilanol experimenta una reacción de polimerización en la que se eliminan moléculas de H_2O entre un número grande de moléculas de silanol. El resultado de esta polimerización es un material formado por moléculas con largas cadenas de silicio y oxígeno denominadas **siliconas**.

$$HO-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{Si}}-O-H + HO-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{Si}}-OH \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Una silicona}}{HO-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{Si}}-O-\left[\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{Si}}-O\right]_n-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{Si}}-OH}$$

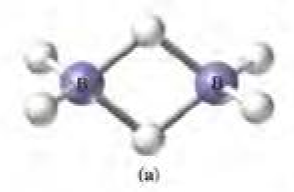


▲ Algunas aplicaciones de las siliconas.

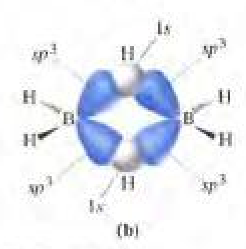
Las siliconas son polímeros importantes por su versatilidad. Pueden obtenerse como aceites o como materiales tipo goma. Los aceites de silicona no son volátiles y pueden calentarse sin que se descompongan. También pueden enfriarse hasta temperaturas bajas sin que solidifiquen o se vuelvan viscosos. Los aceites de silicona son excelentes lubricantes de alta temperatura. En cambio los aceites de hidrocarburos se fragmentan a alta temperatura y se hacen muy viscosos a baja temperatura, llegando a solidificar. Las gomas de silicona mantienen su elasticidad a bajas temperaturas, son químicamente resistentes y térmicamente estables. Esto hace que sean útiles, por ejemplo, para sellar ventanas.

23.6 El elemento no metálico del Grupo 13: boro

El boro es el único elemento del Grupo 13 que muestra en sus propiedades físicas y químicas un carácter casi exclusivamente no metálico. Los restantes miembros del Grupo 13, Al, Ga, In y Tl, son metales y han sido estudiados en el Capítulo 22. Muchos compuestos de boro no tienen un octeto en torno al átomo central de boro, lo que hace que sean *deficientes en electrones*. Esto también hace que sean ácidos de Lewis fuertes. La deficiencia electrónica de algunos compuestos de boro conduce a un tipo de enlace que no nos hemos encontrado hasta ahora. Este tipo de enlace aparece en los hidruros de boro.



(a)



(b)

▲ **FIGURA 23.19**
Estructura del diborano, B_2H_6
(a) Estructura molecular.
(b) Enlace.

Hidruros de boro

La molécula de BH_3 (borano) puede existir como un intermedio de reacción, pero no ha sido aislada como compuesto estable. El átomo de B del BH_3 no tiene un octeto completo porque tiene sólo seis electrones alrededor. El hidruro de boro más simple que ha sido aislado es el **diborano**, B_2H_6, una molécula difícil de describir con simplicidad: ¿qué une las dos unidades de borano en la fórmula estructural que se da a continuación?

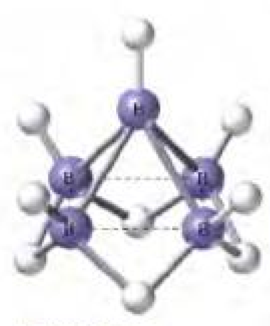
```
    H   H
    |   |
 H—B ? B—H
    |   |
    H   H
```

Para explicar la estructura y el enlace del B_2H_6 se necesitan nuevos conceptos de la teoría de enlace, concretamente de la teoría de orbitales moleculares. El problema es el siguiente: en la molécula de B_2H_6 hay sólo *12* electrones de valencia (tres de cada uno de los dos átomos de B y uno de cada uno de los seis átomos de H). Sin embargo, el número mínimo de electrones en orbitales atómicos de la capa de valencia necesarios para escribir una estructura de Lewis para el B_2H_6 semejante a la del C_2H_6 es *14* (cuatro de cada uno de los dos átomos de B y uno de cada uno de los seis átomos de H).

La estructura aceptada actualmente para el diborano se muestra en la Figura 23.19. Los dos átomos de B y los cuatro átomos de H están en el mismo plano (el plano perpendicular al de la página). Los orbitales utilizados por los átomos de B para unirse a estos cuatro átomos de H pueden considerarse como sp^3. Hay ocho electrones implicados en estos cuatro enlaces. Esto deja cuatro electrones para unir los dos átomos restantes de H a los dos átomos de B y también para unir entre sí los dos átomos de B. Esto se consigue si cada uno de los dos átomos de H está unido simultáneamente a los *dos* átomos de B.

Los "puentes" de átomos son en realidad bastante frecuentes, aunque hasta ahora no se habían presentado muchas ocasiones de estudiarlos (*véase* la discusión sobre el Al_2Cl_6 en la Sección 22.4). Sin embargo, los puentes B—H—B son especiales porque tienen sólo *dos* electrones compartidos entre *tres* átomos. Por este motivo, estos enlaces se denominan enlaces de dos electrones *y tres centros*.

Podemos racionalizar el enlace en estos enlaces de tres centros mediante la teoría de orbitales moleculares. En estos dos enlaces puente se combinan *seis* orbitales atómicos (un orbital sp^3 y un orbital p de cada átomo de B y un orbital s de cada átomo de H) para formar *seis* orbitales moleculares en estos dos enlaces puente. *Dos* de los seis orbitales moleculares son orbitales enlazantes, y estos son los orbitales en los que se sitúan los cuatro electrones. El concepto de enlaces puente puede extenderse a los enlaces B—B—B para describir la estructura de otros boranos como el B_5H_9 mostrado en la Figura 23.20.



▲ **FIGURA 23.20**
Estructura del pentaborano, B_5H_9
Los átomos de boro se unen mediante enlaces de varios centros B—B—B. Hay cinco átomos de H unidos a un átomo de B cada uno. Los otros cuatro átomos de H hacen de puente entre pares de átomos de B.

Los hidruros de boro, que se utilizan mucho en reacciones de síntesis de compuestos orgánicos, continúan proporcionando nuevos e interesantes desarrollos en la química.

Otros compuestos importantes del boro

Los compuestos de boro están distribuidos ampliamente en la corteza terrestre, pero las menas concentradas se encuentran en muy pocos lugares: Italia, Rusia, Tibet, Turquía y las zonas desérticas de California. Los minerales típicos de estas menas son el borato hidratado *bórax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. La Figura 23.21 indica cómo puede convertirse el bórax en varios compuestos de boro.

Atención a... La ley periódica y el mercurio



▲ Vidrieras de colores de la iglesia Spiral de Dallas, Tejas.

El vidrio y el arte de su fabricación se conocen desde hace siglos. Las vidrieras emplomadas pueden contemplarse tanto en las iglesias modernas como en las medievales; los antiguos frascos de vidrio para perfume y ungüentos se muestran en muchos museos. Hoy en día, el vidrio es indispensable prácticamente en todos los aspectos de nuestra vida.

El vidrio de *cal* y *sosa* es la forma más antigua de vidrio. El material de partida en su fabricación es una mezcla de carbonato de sodio (ceniza de *sosa*), carbonato de calcio (que se descompone al calentarse dando *cal* viva) y dióxido de silicio. La mezcla puede fundirse a una temperatura relativamente baja (1300 °C), comparada con el punto de fusión de la sílice pura (1710 °C), y es fácil darle la forma deseada. La misión de los iones sodio es romper la estructura cristalina del SiO_2, y la de los iones calcio hacer al vidrio insoluble en agua, de manera que pueda utilizarse para objetos tales como vasos para beber y ventanas. A las altas temperaturas utilizadas, tienen lugar reacciones químicas que producen una mezcla de silicatos de sodio y calcio en el producto final de vidrio.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

↓ H_2SO_4

$B(OH)_3$

↓ Δ

BF_3 ← (Δ; CaF_2, H_2SO_4) — B_2O_3 — (Δ; C, Cl_2) → BCl_3

B_2O_3 ↓ (Δ, Mg) → B

BCl_3 ↓ ($LiAlH_4$) → B_2H_6

BCl_3 → (H_2) → B

▶ **FIGURA 23.21**
Obtención de algunos compuestos de boro
El bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se transforma en $B(OH)_3$ por reacción con H_2SO_4. Cuando se calienta mucho, el $B(OH)_3$ se transforma en B_2O_3. A partir del B_2O_3 pueden obtenerse muchos compuestos de boro y el propio boro.

$$\left[(HO)_2B(O{-}O)_2B(OH)_2 \right]^{2-}$$

▲ Ion perborato

El *perborato de sodio*, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, es uno de los compuestos útiles que puede obtenerse por cristalización de una disolución de bórax y peróxido de hidrógeno. Esta fórmula es engañosamente simple; una fórmula más precisa es $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$. Este compuesto es la alternativa a las lejías tradicionales y es utilizado en lejías para prendas de color. La clave de su acción está en la presencia de dos grupos peroxo (—O—O—) que hacen de puente entre los átomos de boro en el ion $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$.

Uno de los compuestos clave para sintetizar otros compuestos de boro es el *ácido bórico*, $B(OH)_3$. La débil naturaleza ácida del ácido bórico se origina de una manera poco usual: el compuesto $B(OH)_3$ es deficiente en electrones y acepta un ion OH^- procedente de la ionización del agua formándose el ion complejo $[B(OH)_4]^-$. Así que la fuente de H_3O^+ en el $B(OH)_3(aq)$ es la propia agua. Este esquema de ionización, junto con el hecho de ser el $B(OH)_3$ un ácido *mono*prótico y no *tri*prótico, indica que la mejor fórmula del ácido bórico es $B(OH)_3$ y no H_3BO_3.

$$B(OH)_3(aq) + 2\,H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + B(OH)_4^-(aq) \qquad K_a = 5{,}6 \times 10^{-10}$$

Las sales borato, como es de esperar para las sales de ácido débil, dan disoluciones básicas al hidrolizarse, por ello se utilizan para limpiar. El ácido bórico también se emplea

El vidrio que contiene incluso pequeñas cantidades de Fe_2O_3 adquiere un color verde característico (vidrio de botella). Puede obtenerse vidrio incoloro añadiendo MnO_2 en el proceso de fabricación. El MnO_2 oxida al $FeSiO_3$, de color verde, a $Fe_2(SiO_3)_3$ de color amarillo, y él se reduce a Mn_2O_3, que proporciona un color violeta. El amarillo y el violeta son colores complementarios y el vidrio resulta incoloro. Si se desea se puede obtener vidrio de color utilizando los aditivos adecuados, tales como CoO para el color azul cobalto. Para obtener un vidrio opaco, se utilizan aditivos como el fosfato de calcio. En el cristal de Bohemia la mayor parte del Na^+ se sustituye por K^+ y, para obtener vidrio con una transparencia y brillo excepcionales se incorporan óxidos de plomo, como en el cristal Waterford.

Un problema de los vidrios de cal y sosa es su gran coeficiente de dilatación térmica, que hace que sus dimensiones cambien mucho con la temperatura. El vidrio no puede resistir variaciones bruscas de temperatura. Esto planteaba un problema especial en las linternas utilizadas en los comienzos de los ferrocarriles. Al caer la lluvia sobre el vidrio caliente de las linternas, éste se resquebrajaba frecuentemente. El problema se resolvió añadiendo B_2O_3 al vidrio. Un vidrio *con boro* tiene un coeficiente de dilatación térmica pequeño y resiste variaciones bruscas de temperatura. Este vidrio se conoce generalmente por su nombre comercial: vidrio Pyrex. Se le utiliza mucho en los laboratorios de química y en recipientes de cocina.

La mayor parte del vidrio tiene pequeñas burbujas o impurezas que disminuyen su capacidad de transmitir la luz sin difracción, un fenómeno que ocasiona las imágenes distorsionadas obtenidas a través de la gruesa base de un vaso. En los modernos cables de *fibra óptica*, las ondas sonoras se transforman en impulsos eléctricos que se transmiten como haces de luz láser. La luz debe transmitirse a lo largo de grandes distancias sin que se distorsione o se pierda la señal. Para ello se necesita un vidrio especial hecho de sílice pura. La clave para obtener este vidrio es la purificación de la sílice, conseguida mediante una serie de reacciones químicas. Primero se reduce el cuarzo o arena impuros a silicio utilizando coque como agente reductor. Entonces se hace reaccionar el silicio con el $Cl_2(g)$ formándose $SiCl_4(g)$.

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \longrightarrow Si(s) + 2\,CO(g)$$

$$Si(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g)$$

Finalmente se quema el $SiCl_4$ en una llama de metano-oxígeno. El SiO_2 se deposita en forma de fina ceniza y se desprenden los clorocarbonos como productos gaseosos. El SiO_2, con niveles de impureza reducidos a partes por billón, puede fundirse y estirarse en los filamentos finos necesarios para el cable de fibra óptica. Anualmente se producen en los Estados Unidos decenas de millones de kilometros de cable de fibra óptica.

como insecticida, especialmente para matar cucarachas y como antiséptico en disoluciones para lavar los ojos. Los compuestos de boro se utilizan en productos tan diversos como adhesivos, cemento, desinfectantes, fertilizantes, ignífugos, vidrio, herbicidas, fundentes metalúrgicos y lejías y tintes de tejidos.

EJEMPLO 23.3

Escritura de ecuaciones químicas a partir de un esquema resumen de química de reacciones. Basándose en la Figura 23.21, escriba ecuaciones químicas para las transformaciones sucesivas de bórax a **(a)** ácido bórico, **(b)** B_2O_3 y **(c)** metal boro con impurezas.

Solución

La Figura 23.21 indica las sustancias clave que intervienen en cada reacción. Lo que debemos hacer es identificar otros posibles reactivos y productos.

(a) La transformación de una sal en el ácido correspondiente es una reacción ácido-base que no implica cambios en los estados de oxidación. Debe poder ajustarse por tanteo. Las otras sustancias que intervienen en la ecuación son Na_2SO_4 y H_2O.

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow 4\,B(OH)_3 + Na_2SO_4 + 5\,H_2O$$

(b) La transformación de un compuesto con oxígeno e hidrógeno en un óxido require la eliminación de H_2O.

$$2\,B(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + 3\,H_2O$$

(c) La reducción directa del B_2O_3 con Mg produce boro con impurezas.

$$3\,Mg + B_2O_3 \xrightarrow{\Delta} 2\,B + 3\,MgO$$

Ejemplo práctico A: Basándose en la Figura 23.21, escriba ecuaciones químicas para la secuencia de reacciones de transformación del bórax en diborano.

Ejemplo práctico B: Basándose en la Figura 23.8 y en las reacciones del texto, escriba ecuaciones químicas para la secuencia de reacciones de obtención del ácido sulfúrico a partir del ZnS.

Resumen

Los principios desarrollados en los primeros 21 capítulos de este texto se aplican en este capítulo en la descripción de varios aspectos de la química inorgánica de los no metales. Para estos elementos se encuentran varias diferencias entre el primero y los restantes miembros de un grupo de la tabla periódica. Los ejemplos citados son la incapacidad del flúor para formar oxoácidos estables y las numerosas diferencias entre el O y el S y entre el C y el Si. También se establece la progresión de las propiedades no metálicas a metálicas dentro del Grupo 15 considerando varios criterios. El estudio de los hidruros de boro permite profundizar en el enlace químico.

Los diagramas de potenciales de electrodo sirven para resumir la química de oxidación-reducción de un elemento. Estos diagramas son especialmente útiles en el caso de elementos que pueden presentar muchos estados de oxidación como el Cl, S y N. Los potenciales de electrodo para los procesos de reducción que no aparecen en un diagrama pueden obtenerse mediante cálculos basados en la relación $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$.

Los oxoácidos y los oxoaniones se estudian teniendo en cuenta sus métodos de obtención, sus propiedades ácido-base, su fuerza como agentes oxidantes o reductores y sus estructuras. En el caso del fósforo, la eliminación del H_2O de moléculas de ácido más simples produce los ácidos polifosfóricos como el difosfórico y el trifosfórico y sus sales.

A lo largo del capítulo se describen aplicaciones prácticas de los no metales y sus compuestos. Con frecuencia se encuentra que una determinada aplicación de una sustancia es consecuencia de alguna propiedad especial de la misma.

Ejemplo de recapitulación

Las disoluciones de tiosulfato de sodio deben prepararse cuidadosamente para poder ser utilizadas en química analítica. Debe evitarse especialmente que las disoluciones se vuelvan ácidas. En disoluciones fuertemente ácidas el ion tiosulfato se dismuta en $SO_2(g)$ y $S_8(s)$.



▲ **Descomposición del ion tiosulfato**
Cuando se acidifica una disolución acuosa de $Na_2S_2O_3$ el azufre formado está inicialmente en estado coloidal (derecha).

Demuestre que la dismutación del ion $S_2O_3^{2-}$ (aq) es espontánea en condiciones estándar en disolución ácida y no lo es en disolución básica.

1. *Escriba las semiecuaciones y ecuación global para la reacción de desproporción o dismutación en medio ácido.* Base la ecuación global en la descripción de la reacción que se acaba de dar.

Reducción:

$$4\,S_2O_3^{2-}(aq) + 24\,H^+(aq) + 16\,e^- \longrightarrow S_8(s) + 12\,H_2O(l)$$

Oxidación:

$$4\,\{S_2O_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,SO_2(g) + 2\,H^+(aq) + 4\,e^-\}$$

Global:

$$8\,S_2O_3^{2-}(aq) + 16\,H^+(aq) \longrightarrow S_8(s) + 8\,SO_2(g) + 8\,H_2O(l)$$

2. *Determine E°_{cel} para la reacción descrita en el apartado 1.* Utilice para ello los datos de la Figura 23.9. Esta figura proporciona el valor de E° para la semirreacción de reducción (0,465 V), pero no para la oxidación. Para obtener este valor de E° hay que utilizar el método del Ejemplo 23.1, es decir,

$$4\,SO_2(g) + 4\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -6FE^\circ = -6F \times 0{,}507\ V$$

$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,S_2O_3^{2-}(aq)$$
$$\Delta G^\circ = -2FE^\circ = -2F \times 0{,}080\ V$$

$$4\,SO_2(g) + 4\,H^+(aq) + 8\,e^- \longrightarrow 2\,S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -F\,[(6 \times 0{,}507) + (2 \times 0{,}080)]\ V$$

$$\Delta G^\circ = -8FE^\circ = -F\,(3{,}202)\ V$$

$$E^\circ = (3{,}202/8)\ V = 0{,}400\ V$$

Ahora se puede calcular E°_{cel}.

$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = 0{,}465\ V - 0{,}400\ V = 0{,}065\ V$$

La dismutación es espontánea para las condiciones estándar en disolución ácida.

3. *Establezca la situación en disolución básica.* Podríamos hacer un cálculo cuantitativo utilizando la ecuación de Nernst, pero el enfoque más sencillo consiste en darse cuenta que aunque E°_{cel} es positivo para la disolución ácida, su magnitud es bastante pequeña (+0,065 V). El aumento de $[OH^-]$, que es lo que sucedería al hacer la disolución básica, implica una disminución de $[H^+]$. De hecho, $[OH^-] = 1$ M corresponde a $[H^+] = 1 \times 10^{-14}$ M. Como la ecuación neta en el apartado 1 tiene $H^+(aq)$ en el lado *izquierdo* de la ecuación, una disminución de $[H^+]$ favorece la reacción *inversa* (principio de Le Châtelier). En algún momento antes de que la disolución se haga básica, la reacción directa deja de ser espontánea (*Véase* el Ejercicio 83).

Términos clave

diborano (23.6)
eutrofización (23.4)
iones polihaluro (23.2)
método de contacto (23.3)
negro de humo (23.5)
proceso Frasch (23.3)
sal ácida (23.3)
sílice (23.5)
siliconas (23.5)
vidrio (23.5)

Cuestiones de repaso

1. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** ion polihaluro; **(b)** un polifosfato; **(c)** alotropía; **(d)** dismutación.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas o métodos: **(a)** proceso Frasch; **(b)** método de contacto; **(c)** eutrofización; **(d)** enlace de tres centros.

3. Explique las diferencias importantes entre cada pareja de términos: **(a)** sal ácida y anhídrido ácido; **(b)** azida y nitruro; **(c)** silano y silicona; **(d)** sol y gel.

4. Proporcione un nombre o fórmula aceptable para cada uno de los siguientes compuestos.
(a) $KBrO_3$; **(b)** I_3^-; **(c)** hipoclorito de sodio; **(d)** NaH_2PO_4; **(e)** $Pb(N_3)_2$; **(f)** tiosulfato de bario.

5. Complete y ajuste ecuaciones para las siguientes reacciones. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $CaCl_2(s) + H_2SO_4(aq\ concd) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $I_2(s) + Cl^-(aq) \longrightarrow$
(c) $NH_3(aq) + HClO_4(aq) \longrightarrow$

6. Escriba una ecuación química para representar la reacción de **(a)** $Cl_2(g)$ con $NaOH(aq)$ en frío; **(b)** $NaI(s)$ con H_2SO_4(aq concd) en caliente; **(c)** $Cl_2(g)$ con $Br^-(aq)$.

7. Escriba una posible ecuación para representar **(a)** la reacción de $KI(s)$ con el ácido $H_3PO_4(l)$; que no es oxidante; **(b)** la reducción de Na_2SiF_6 a Si puro, utilizando Na como agente reductor.

8. Escriba una o unas posibles ecuaciones para representar **(a)** la reducción de As_4O_6 a As, utilizando $CO(g)$ como agente reductor; **(b)** la producción de los componentes de fertilizantes fosfato de monoamonio (MAP) y fosfato de diamonio (DAP) por reacción entre H_3PO_4 y NH_3.

9. Un trabajo de referencia que describe la producción de fósforo indica que por cada 8,00 toneladas de mineral fosfato utilizado se obtiene 1,00 toneladas de fósforo elemental. El contenido en fósforo del mineral fosfato se da como 31% de P_4O_{10}. ¿Cuál es el rendimiento porcentual del fósforo en esta reacción?

10. Si el Br^- y el I^- se encuentran juntos en disolución acuosa, el I^- puede oxidarse a IO_3^- con un exceso de $Cl_2(aq)$. Simultáneamente, el Br^- se oxida a Br_2, que es extraído con $CS_2(l)$. Escriba ecuaciones químicas para las reacciones que tienen lugar.

11. Imagine que el azufre presente en el agua del mar como SO_4^{2-} (2650 mg/L) pudiera recuperarse como azufre elemental. Si este azufre se convirtiese entonces en H_2SO_4, ¿cuántos kilómetros cúbicos de agua del mar habría que procesar para obtener la cantidad de 40,8 millones de toneladas, media de consumo anual del H_2SO_4 en los Estados Unidos?

12. Utilice la información de este capítulo y de otras partes del texto para contestar a las siguientes cuestiones. Justifique su respuesta.
(a) Cuando se añade $Cl_2(g)$ a una disolución acuosa que contiene I^-, ¿qué es más probable que se obtenga, $O_2(g)$ o I_2?
(b) Cuando se añade H_2O_2 a una disolución ácida que contiene NH_4^+, ¿qué es más probable que le suceda al H_2O_2, la oxidación a $O_2(g)$ o la reducción a H_2O?

13. Complete y ajuste las siguientes reacciones. Si no hay reacción, indíquelo.
(a) $KI(s) + H_3PO_4(aq\ concd) \xrightarrow{\Delta}$
(b) $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(c) $I_2(s) + KI(aq) \longrightarrow$
(d) $HSO_3^-(aq) + MnO_4^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow$

14. Nombre los siguientes compuestos: **(a)** Na_4XeO_6; **(b)** BaO_2; **(c)** $Hg(SCN)_2$; **(d)** Ba_3N_2; **(e)** $Ag_2S_2O_3$.

15. Escriba la fórmula de los siguientes compuestos: **(a)** trifluoruro de dicloro y fósforo; **(b)** cianato de potasio; **(c)** ortofosfato de hierro(III); **(d)** azida de bario; **(e)** pirofosfato de magnesio.

16. Aunque son relativamente poco abundantes, todos los compuestos que se dan a continuación existen. Basándose en lo que sabe sobre compuestos similares (como por ejemplo a partir de la tabla periódica), proponga un posible nombre o fórmula para cada uno de ellos: **(a)** astaturo de plata; **(b)** Na_4XeO_6; **(c)** poloniuro de magnesio; **(d)** H_2TeO_3; **(e)** tioseleniato de potasio; **(f)** $KAtO_4$.

Ejercicios

Compuestos de gases nobles

17. Utilice la teoría RPECV para predecir las estructuras geométricas probables de **(a)** XeO_3; **(b)** XeO_4; **(c)** XeF_5^+.

18. Utilice la teoría RPECV para predecir las estructuras geométricas probables de las moléculas **(a)** O_2XeF_2; **(b)** O_3XeF_2; **(c)** $OXeF_4$.

19. Escriba una ecuación química para la hidrólisis del XeF_4 dando como productos XeO_3, Xe, O_2 y HF.

20. Escriba una ecuación química para la hidrólisis alcalina del XeF_6 dando como productos XeO_6^{4-}, Xe, O_2, F^- y H_2O.

Halógenos

21. Las disoluciones que contienen iones yoduro son incoloras recién preparadas pero con el paso del tiempo adquieren un color amarillo. Describa una o unas posibles reacciones químicas que den cuenta de este cambio de color.

22. El flúor puede obtenerse por reacción entre el ion hexafluoromanganato(IV), MnF_6^{2-}, con pentafluoruro de antimonio para dar fluoruro de manganeso(IV) y SbF_6^-, seguida de la dismutación del fluoruro de manganeso(IV) a fluoruro de manganeso(III) y $F_2(g)$. Escriba ecuaciones químicas para estas dos reacciones.

23. Haga una predicción general sobre qué elemento halógeno F_2, Cl_2, Br_2 o I_2 desplaza a otros halógenos de una disolución de iones haluro. ¿Cuál de los halógenos es capaz de desplazar al $O_2(g)$ del agua? ¿Cuál de los halógenos es capaz de desplazar al $H_2(g)$ del agua?

24. Se han medido o estimado las siguientes propiedades del astato: **(a)** radio covalente; **(b)** radio iónico (At^-); **(c)** primera energía de ionización; **(d)** afinidad electrónica; **(e)** electronegatividad; **(f)** potencial estándar de reducción. Basándose en las relaciones periódicas y en los datos de la Tabla 23.1, ¿qué valores son de esperar para estas propiedades?

25. La abundancia del F^- en el agua del mar es 1,1 g de F^- por tonelada de agua. Suponga que se pudiese encontrar un método comercial factible para extraer flúor del agua del mar.
(a) ¿Qué masa de F_2 podría obtenerse de 1 km^3 de agua del mar ($d = 1{,}03\ g/cm^3$)?
(b) ¿Cree que el proceso sería semejante al de extracción de bromo del agua del mar? Justifique su respuesta.

26. El flúor se obtiene principalmente a partir de la fluorita, CaF_2. El flúor también puede obtenerse como subproducto en la producción de los fertilizantes de fosfatos. Estos fertilizantes se obtienen a partir de el apatito $[3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2]$. ¿Qué masa máxima de flúor puede extraerse como subproducto de $1{,}00 \times 10^3$ kg de apatito?

27. Demuestre mediante cálculos que el gas cloro se dismuta en iones clorato e iones cloruro en condiciones estándar y medio ácido.

28. Demuestre mediante cálculos que en condiciones estándar la reacción $2\ HOCl(aq) \longrightarrow HClO_2(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq)$ transcurre casi por completo.

29. Prediga las estructuras geométricas de **(a)** BrF_3; **(b)** IF_5; **(c)** Cl_2IF^-.

30. ¿Cuál de las siguientes especies tiene una geometría lineal: ClF_2^+, $IBrF^-$, OCl_2, ClF_3 o SF_4? ¿Coincide la estructura de algunas de ellas?

Oxigeno

31. El peróxido de hidrógeno es un ácido un poco más fuerte que el agua. Para la ionización

$$H_2O_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + HO_2^-(aq)$$

$pK_a = 11{,}75$. Calcule el pH de una disolución antiséptica que tiene el 3,0 por ciento de H_2O_2 en masa.

32. El O^{2-} es una base fuerte en agua. Si en 750,0 mL de disolución acuosa hay disueltos 50, 0 mg de Li_2O, ¿cuál será el pH de la disolución?

33. La transformación de $O_2(g)$ a $O_3(g)$ puede llevarse a cabo mediante una descarga eléctrica, $3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ O_3(g)$. Calcule la energía media del enlace oxígeno-oxígeno en el $O_3(g)$ utilizando la energía de disociación de enlace del $O_2(g)$ 498 kJ mol^{-1} y los datos del Apéndice D.

34. Calcule la energía media de enlace en el $O_3(g)$ a partir de la estructura de Lewis (11.15) y los datos de la Tabla 11.3. Compare este resultado con el obtenido en el Ejercicio 33.

35. Utilice estructuras de Lewis y otra información para explicar que:
(a) el H_2S sea un gas a temperatura ambiente, mientras que el H_2O es un líquido;
(b) el O_3 sea diamagnético.

36. Utilice estructuras de Lewis y otra información para explicar que:
(a) las longitudes de enlace oxígeno-oxígeno en el O_2, O_3 y H_2O_2 sean 121, 128 y 148 pm, respectivamente;
(b) la longitud de enlace oxígeno-oxígeno del O_2 sea 121 pm y la del O_2^+ 112 pm. ¿Por qué la longitud de enlace del O_2^+ es mucho más corta que la del O_2?

37. ¿Cuáles de las siguientes reacciones transcurrirán por completo o casi por completo?
(a) $H_2O_2(aq) + 2\ I^-(aq) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2\ H_2O(l)$
(b) $O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ Cl^-(aq) \longrightarrow 2\ Cl_2(g) + 4\ OH^-(aq)$
(c) $O_3(g) + Pb^{2+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 2\ H^+(aq) + O_2(g)$
(d) $HO_2^-(aq) + 2\ Br^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 3\ OH^-(aq) + Br_2(l)$

38. Los siguientes compuestos dan $O_2(g)$ al calentarles fuertemente: **(a)** $HgO(s)$; **(b)** $KClO_4(s)$; **(c)** $Hg(NO_3)_2(s)$; **(d)** $H_2O_2(aq)$. Escriba una ecuación para cada una de las reacciones que se producen.

Azufre

39. Indique el nombre adecuado para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** ZnS; **(b)** $KHSO_3$; **(c)** $K_2S_2O_3$; **(d)** SF_4.

40. Escriba la fórmula adecuada de cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** sulfato de calcio dihidratado; **(b)** ácido sulfhídrico; **(c)** hidrógeno sulfato de sodio; **(d)** ácido disulfúrico.

41. Proporcione mediante una ecuación química un ejemplo específico que ilustre

(a) la reacción de un sulfuro metálico con HCl(aq);
(b) la acción de un ácido *no oxidante* sobre un sulfito metálico;
(c) la oxidación de SO_2(aq) a SO_4^{2-}(aq) mediante MnO_2(s) en medio ácido;
(d) la dismutación de $S_2O_3^{2-}$ en medio ácido.

42. Indique cómo utilizaría azufre elemental, cloro gaseoso, sodio metálico, agua y aire para obtener disoluciones acuosas que contengan **(a)** Na_2SO_3; **(b)** Na_2SO_4; **(c)** $Na_2S_2O_3$. (*Sugerencia:* tendrá que utilizar información de éste y otros capítulos.)

43. Describa una prueba química que permita establecer si un sólido blanco es Na_2SO_4 o $Na_2S_2O_3$. Explique el fundamento de esta prueba escribiendo una o más ecuaciones químicas.

44. El azufre se encuentra en la naturaleza como sulfato, pero no como sulfito. Explique el motivo.

45. Las sales como el $NaHSO_4$ se denominan sales *ácidas* porque sus aniones pueden ionizarse. ¿Cuál será el pH de una disolución acuosa que contiene 12,5 g de $NaHSO_4$ en 250 mL? (*Sugerencia:* utilice los datos del Capítulo 17 que sean necesarios.)

46. ¿Qué masa de Na_2SO_3 debe haber en una muestra que necesita 26.50 mL de $KMnO_4$ 0.0510 M para ser oxidada a Na_2SO_4 en medio ácido? El MnO_4^- se reduce a Mn^{2+}.

47. Una muestra de 1,100 g de mineral de cobre se disuelve y el Cu^{2+}(aq) resultante se trata con KI en exceso. Para valorar el I_3^- liberado hacen falta 12,12 mL de $Na_2S_2O_3$ 0,1000 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de cobre en la muestra?

48. Se hace burbujear una muestra de 25,0 L de gas natural, medida a 25 °C y 740,0 Torr, a través de una disolución de Pb^{2+}(aq), produciéndose 0.535 g de PbS(s). ¿Qué masa de azufre puede recuperarse por metro cúbico de esta gas natural?

Familia del nitrógeno

49. Utilice información de este capítulo y de otros anteriores para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:
(a) el equilibrio entre dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno en estado gaseoso;
(b) la reducción del ácido nitroso por el $N_2H_5^+$ formándose el ácido hidrazoico, seguida de la reducción de ácido nitroso adicional por el ácido hidrazoico, produciéndose nitrógeno y monóxido de dinitrógeno;
(c) la neutralización de H_3PO_4(aq) hasta el segundo punto de equivalencia, mediante NH_3(aq).

50. Utilice información de este capítulo y de otros anteriores para escribir ecuaciones químicas que representen las siguientes reacciones:
(a) la reacción de la plata metálica con HNO_3(aq);
(b) la combustión completa del combustible de cohetes, dimetilhidracina asimétrica, $(CH_3)_2NNH_2$;
(c) la preparación del trifosfato de sodio por calentamiento de una mezcla de dihidrógeno fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de sodio.

51. Escriba estructuras de Lewis aceptables para
(a) dimetilhidracina, $(CH_3)_2NNH_2$;
(b) cloruro de nitrilo, $ClNO_2$;
(c) ácido fosforoso, un ácido *diprótico* con fórmula empírica H_3PO_3.

52. La nitroamida y el ácido hiponitroso tienen la misma fórmula $H_2N_2O_2$. El ácido hiponitroso es un ácido diprótico débil; la nitroamida contiene el grupo amida ($-NH_2$). Escriba estructuras de Lewis aceptables para estas dos sustancias.

53. Proporcione un nombre adecuado para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** HPO_4^{2-}; **(b)** $Ca_2P_2O_7$; **(c)** $H_6P_4O_{13}$.

54. Escriba una fórmula adecuada para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** hidroxilamina; **(b)** hidrógeno fosfato de calcio; **(c)** nitruro de litio.

55. A partir de la Figura 23.13 establezca el valor de $E°$ para la reducción del N_2O_4 a NO en medio ácido.

56. A partir de la Figura 23.13 establezca el valor de $E°$ para la reducción del NO_3^- a NO_2^- en medio básico.

Carbono y silicio

57. Comente la precisión de un anuncio de joyería que dice "los diamantes son eternos". ¿En qué sentido es cierta esta frase y en qué otros es incorrecta?

58. Un remedio temporal para una cerradura que está fuerte consiste en garabatear con la punta de un lápiz las muescas de la llave y hacer entrar y salir a ésta de la cerradura varias veces. ¿En qué se basa este remedio?

59. Escriba ecuaciones químicas que representen
(a) la reducción de la sílice a silicio por medio del aluminio;
(b) la preparación del metasilicato de potasio por fusión a alta temperatura de la sílice y el carbonato de potasio;
(c) la reacción del Al_4C_3 con agua para dar metano.

60. Escriba ecuaciones químicas que representen
(a) la reacción producida al añadir cianuro de potasio a una disolución de nitrato de plata;
(b) la combustión del Si_3H_8 en exceso de oxígeno;
(c) la reacción del dinitrógeno con carburo de calcio para dar cianamida de calcio (CaNCN).

61. Describa lo que significan los términos *silano* y *silanol* ¿Cuál es su papel en la obtención de siliconas?

62. Describa y explique las semejanzas y las diferencias entre la reacción de un silicato con un ácido y la de un carbonato con un ácido.

63. El metano y el vapor de azufre reaccionan formándose disulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno. El disulfuro de carbono re-

acciona con el $Cl_2(g)$ formándose tetracloruro de carbono y S_2Cl_2. A continuación reaccionan el disulfuro de carbono y el S_2Cl_2 produciéndose más tetracloruro de carbono y azufre. Escriba una serie de ecuaciones para las reacciones que se acaban de describir.

64. De manera similar a como se hizo en el apartado de derivados orgánicos del silicio de la Sección 23.5,
(a) escriba ecuaciones para representar la reacción de $(CH_3)_3SiCl$ con agua, seguida de la eliminación de H_2O de las moléculas de silanol resultantes.
(b) ¿Se forma un polímero de silicona?
(c) ¿Qué producto se obtendría si se utilizase CH_3SiCl_3?

65. Demuestre que la fórmula empírica de la moscovita es consistente con los estados de oxidación de los elementos que la forman.

66. Demuestre que la fórmula empírica de la serpentina fibrosa es consistente con los estados de oxidación de los elementos que la forman.

Boro

67. La molécula de tetraborano tiene la fórmula B_4H_{10}.
(a) Demuestre que esta molécula es deficiente en electrones.
(b) ¿Cuántos enlaces puente debe haber en la molécula?
(c) Demuestre que el butano, C_4H_{10}, no es deficiente en electrones.

68. Escriba estructuras de Lewis para las dos siguientes especies, sabiendo que ambas presentan enlace covalente coordinado.
(a) El ion tetrafluoroborato, BF_4^-, utilizado para limpiar metales y en baños electrolíticos;
(b) El trifloruro de boro etilamina, utilizado en el endurecimiento de resinas epoxi (la etilamina es $C_2H_5NH_2$).

69. Escriba ecuaciones químicas que representen:
(a) la preparación del boro a partir del BBr_3;
(b) la formación del BF_3 a partir del B_2O_3;
(c) la combustión del boro en $N_2O(g)$ caliente.

70. Basándose en la estructura mostrada al margen en la Sección 23.6, asigne los estados de oxidación de los átomos del ion perborato.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

71. A pesar de tener una masa molecular más alta, el XeO_4 existe como gas a 298 K, mientras que el XeO_3 es un sólido. Dé una explicación razonable de esta observación.

72. El texto menciona que el perclorato de amonio puede explotar. Suponiendo que el NH_4ClO_4 es el único reactivo en la explosión, escriba una o unas ecuaciones aceptables para representar la reacción que ocurre.

73. A continuación se dan energías de enlace a 298 K: O_2, 498; N_2, 946; F_2, 159; Cl_2, 243; ClF, 251; OF (en OF_2), 213; ClO (en Cl_2O), 205; y NF (en NF_3), 280 kJ mol^{-1}. Calcule ΔH_f° a 298 K para 1 mol de **(a)** ClF(g); **(b)** $OF_2(g)$; **(c)** $Cl_2O(g)$; **(d)** $NF_3(g)$.

74. El potencial estándar de electrodo del flúor no puede medirse directamente porque el F_2 reacciona con el agua desplazando al O_2. Obtenga un valor de E_{F_2/F^-} utilizando los datos termodinámicos del Apéndice D.

75. El polonio es el único elemento conocido que cristaliza en la forma cúbica simple. En esta estructura, la distancia interatómica entre un átomo de Po y cada uno de sus seis vecinos más próximos es 335 pm. Utilice esta descripción de la estructura del cristal para estimar la densidad del polonio.

76. *Véase* la Figura 12.24 y ordene las siguientes especies según orden creciente de **(a)** longitud de enlace y **(b)** intensidad (energía) del enlace: O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}. Explique en qué basa su ordenación.

77. Una reacción de un clorofluorocarbono implicado en la destrucción del ozono estratosférico es $CFCl_3 + h\nu \longrightarrow CFCl_2 + Cl$.
(a) ¿Cuál es la energía de los fotones ($h\nu$) necesarios para llevar a cabo esta reacción, expresada en kilojulios por mol?
(b) ¿Cuál es la frecuencia y longitud de onda de la luz necesaria para producir la reacción? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación?

78. La composición de un mineral de fosfato puede expresarse como % de P, % de P_4O_{10} o % de fosforita $[Ca_3(PO_4)_2]$.
(a) Demuestre que % P = 0,436 × (% P_4O_{10}) y % fosforita = 2,185 × (% P_4O_{10}).
(b) ¿Cuál es el significado de un porcentaje de fosforita mayor de 100?
(c) ¿Cuál es el porcentaje de fosforita del apatito?

79. Estime el porcentaje de disociación del $Cl_2(g)$ en Cl(g) a 1 atm de presión total y 1000 K. Utilice los datos del Apéndice D y las ecuaciones de otras partes del texto que sean necesarias.

80. El *ácido peroxonitroso* es un intermedio inestable formado en la oxidación de HNO_2 por el H_2O_2. Tiene la misma fórmula que el *ácido nítrico*, HNO_3. Indique como espera que difieran las estructuras de los ácidos nítrico y peroxonitroso.

81. La estructura de $N(SiH_3)_3$ implica una disposición en un plano de los átomos de N y Si, mientras que el compuesto similar $N(CH_3)_3$ tiene una disposición piramidal de los átomos de N y C. Proponga esquemas de enlace para estas moléculas que sean consistentes con estas estructuras.

82. En la extracción de bromo del agua del mar (reacción 23.3), primero el agua del mar se pone a un pH de 3,5 y después se la trata con $Cl_2(g)$. En la práctica el pH del agua del mar se ajusta con H_2SO_4 y la masa de cloro utilizada es un 15 % superior a la teórica. Suponiendo una muestra de agua del mar con un pH inicial de 7,0, una densidad de 1,03 g/cm^3 y un contenido en bromo de 70 ppm en masa, ¿qué masas de H_2SO_4 y Cl_2 deben utilizarse en la extracción de bromo de $1{,}00 \times 10^3$ L de agua del mar?

83. *Véase* el Ejemplo de recapitulación de este capítulo. Suponga que la dismutación del $S_2O_3^{2-}$ deja de ser espontánea cuando la presión parcial del $SO_2(g)$ sobre la disolución con $[S_2O_3^{2-}]$ = 1 M disminuye hasta 1×10^{-6} atm. Demuestre que cuando se alcanzan estas condiciones la disolución sigue siendo ácida.

84. Las energías de enlace del Cl_2 y F_2 son 243 y 155 kJ mol^{-1}, respectivamente. Utilice estos datos para explicar por qué el XeF_2 es un compuesto mucho más estable que el $XeCl_2$.
(*Sugerencia:* recuerde que el Xe es un gas monoatómico.)

85. Escriba las posibles semiecuaciones y la ecuación de oxidación-reducción ajustada para la dismutación del XeF_4 a Xe y XeO_3 en disolución acuosa ácida. El Xe y el XeO_3 se obtienen con razón molar 2:1 y también se produce $O_2(g)$.

86. Un manual proporciona el valor $E° = 0{,}174$ V para la semirreacción de reducción $S + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$. En la Figura 23.9 el valor sobre la línea S ——— $H_2S(aq)$ es 0,144 V. ¿Por qué son distintos estos dos valores de $E°$? ¿Pueden ser ambos correctos?

87. La solubilidad del $Cl_2(g)$ en agua es 6,4 g/L a 25 °C. Este cloro está, en parte, en forma de Cl_2 y, en parte, en forma de HOCl o Cl^-. Para la reacción de hidrólisis

$$Cl_2(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow HOCl(aq) + H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad K_c = 4{,}4 \times 10^{-4}$$

Calcule $[Cl_2]$, $[HOCl]$, $[H_3O^+]$ y $[Cl^-]$ para una disolución saturada de Cl_2 en agua.

88. En la Figura 23.13 no se dan los datos de potenciales de electrodo relativos al ácido hidrazoico. Calcule el valor de $E°$ para la reducción del HN_3 a NH_4^+ en medio ácido sabiendo que $E° = -3{,}09$ V para la reducción del HN_3 a N_2 en medio ácido.

Problemas de seminario

89. La descomposición del peróxido de hidrógeno en disolución está catalizada por el $Fe^{3+}(aq)$. Para esta reacción catalizada se ha propuesto un mecanismo en dos etapas. En la primera reacción, el H_2O_2 reduce al Fe^{3+}. En la segunda reacción, el hierro se oxida volviendo a su estado inicial y el peróxido de hidrógeno se reduce. Escriba una ecuación para la reacción global y demuestre que es espontánea. ¿Cuáles son los valores máximo y mínimo de $E°$ para un catalizador que funcione de este modo? ¿Cuáles de las siguientes especies serían capaces de catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno por el mecanismo escrito: **(a)** Cu^{2+}, **(b)** Br_2, **(c)** Al^{3+}, **(d)** Au^{3+}? En la reacción entre el ácido yódico y el peróxido de hidrógeno en presencia de almidón (indicador), la mezcla de reacción oscila entre incolora y color azul oscuro. ¿A qué se deben estos cambios de color? ¿Continuarán indefinidamente estos cambios de color? Razone su respuesta.
(*Sugerencia: véase* el problema de seminario 105 del Capítulo 15, especialmente la Ecuación (c).)

90. En este capítulo y en el 21 se ha insistido en la relación entre los valores de $E°$ y las propiedades termodinámicas. Esta relación se puede utilizar para añadir datos a un diagrama de potenciales de electrodo. Por ejemplo, observe que en la Figura 23.2 no está incluido el $Cl_2O(g)$ que tiene Cl en el estado de oxidación +4. Utilizando datos de esta figura y del Apéndice D incluya el $Cl_2O(g)$ en el diagrama de potenciales de electrodo en medio ácido e indique los valores de $E°$ que unen el $ClO_2(g)$ al $ClO_3^-(aq)$ y al $HClO_2(aq)$.

91. La Figura 16.1 muestra que el I_2 es mucho más soluble en $CCl_4(l)$ que en $H_2O(l)$. La concentración de I_2 en disolución acuosa saturada es $1{,}33 \times 10^{-3}$ M y el equilibrio alcanzado cuando el I_2 se distribuye entre el H_2O y CCl_4 es

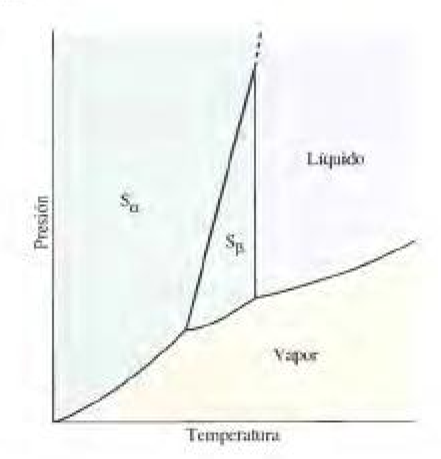
$$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(CCl_4) \qquad K_c = 85{,}5$$

(a) Se agita una muestra de 10,0 mL de $I_2(aq)$ saturado con 10,0 mL de CCl_4. Cuando se alcanza el equilibrio, las dos fases líquidas se separan. ¿Cuántos miligramos de I_2 habrá en la fase acuosa?
(b) Si los 10,0 mL de la fase acuosa del apartado (a) se tratan con un segundo volumen de 10,0 mL de CCl_4, ¿cuántos miligramos de I_2 permanecerán en la fase acuosa cuando se restablezca el equilibrio?
(c) Si la muestra de 10,0 mL de $I_2(aq)$ saturado del apartado (a) hubiese sido extraída originalmente con 20,0 mL de CCl_4, ¿cómo sería la masa de I_2 que permanece en la fase acuosa, menor, igual o mayor que la encontrada en el apartado (b)? Justifique su respuesta.

92. Los denominados piroaniones, $X_2O_7^{n-}$, constituyen una serie de moléculas de los elementos Si, P y S con estructuras similares.
(a) Escriba las estructuras de Lewis de estos aniones y prediga su geometría. ¿Cuál es el número máximo de átomos que pueden estar en un plano?
(b) A cada piroanión del apartado (a) le corresponde un piroácido, $X_2O_7H_n$. Compare cada piroácido con el ácido que tiene sólo un átomo del elemento en su máximo estado de oxidación. A partir de esta comparación, indique un camino para preparar estos piroácidos.
(c) ¿Cuál es el análogo de los piroaniones para el cloro? ¿De qué ácido es esta especie el anhídrido?

93. Para describir el enlace del XeF_2 utilizando el modelo de enlace de valencia hacen falta los orbitales 5*d* del Xe. La descripción mejora si se utilizan orbitales moleculares con tres centros. Suponga que el enlace implica el orbital $5p_z$ del Xe y los orbitales $2p_z$ de los dos átomos de F. Estos tres orbitales atómicos se combinan dando tres orbitales moleculares, uno enlazante, otro no enlazante y un tercero antienlazante. Recuerde que para que haya enlace deben solaparse orbitales atómicos con funciones de onda del mismo signo, formando orbitales moleculares enlazantes (*véase* el Capítulo 12).
(a) Construya diagramas similares a los de la Figura 12.30 para indicar el solapamiento de los tres orbitales atómicos y la formación de los tres orbitales moleculares.
Suponga que el orden de las energías de los orbitales moleculares es: OM enlazante < OM no enlazante < OM antienlazante.
(b) Construya un diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares y asígneles el número adecuado de electrones del flúor y del xenón. ¿Cuál es el orden de enlace?
(c) Con la ayuda de la teoría RPECV demuestre que esta descripción de orbitales moleculares con enlaces de tres centros es adecuada para el XeF_4 pero no para el XeF_6.

94. El esquema muestra parte del diagrama de fases del azufre. La transición entre el sólido ortorrómbico (S_α) y el sólido monoclínico (S_β), en presencia de vapor de azufre, tiene lugar a 95,3 °C. El punto triple correspondiente al azufre monoclínico, azufre líquido y azufre vapor es a 119 °C.
(a) ¿Cómo habría que modificar el diagrama de fases para representar la fusión del azufre ortorrómbico observada en ocasiones a 113 °C?
(*Sugerencia:* ¿que aspecto tendría el diagrama de fases si no se formase el azufre monoclínico?)
(b) ¿Cómo explicaría que si una muestra de azufre ortorrómbico funde a 113° C y después se calienta, el azufre líquido, al enfriarse, solidifica a 119 °C?



Ejercicios multimedia

95. Observe las estructuras tridimensionales de los modelos del $\mathbf{XeF_2}$ y $\mathbf{XeF_4}$ (*e-Capítulo 23.1*). **(a)** Utilizando los principios de la teoría RPECV sugiera una posible estructura de la molécula en esta serie, formada por reacción con sucesivas cantidades adicionales de flúor. **(b)** ¿Se formarán moléculas similares con otros halógenos? Razone su respuesta.
96. La película sobre las **Propiedades físicas de los halógenos** (*e-Capítulo 23.2*) ilustra las propiedades de los tres halógenos. **(a)** ¿Qué pruebas de variaciones periódicas se observan? ¿En qué se basan estas variaciones? **(b)** Basándose en estas observaciones prediga el estado físico del flúor.
97. En la película sobre las **Reacciones con el oxígeno** (*e-Capítulo 23.3*) se ilustra el poder oxidante del oxígeno. **(a)** Describa el cambio en el estado de oxidación para cada uno de los elementos que experimentan una reacción. **(b)** ¿En qué casos es posible obtener más de un óxido? **(c)** ¿Cuáles son los estados de oxidación en estos otros posibles compuestos?
98. En la película sobre el **Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno** (*e-Capítulo 23.4*) aparecen dos óxidos bastante frecuentes del nitrógeno. Estos óxidos están en equilibrio. **(a)** Utilizando el procedimiento desarrollado en la película prediga si la conversión de NO_2 a N_2O_4 es una reacción exotérmica o endotérmica. **(b)** ¿Concuerda su predicción con los datos termodinámicos de esta reacción?
99. **(a)** Vea los modelos de las **Formas alotrópicas del carbono** (*e-Capítulo 23.5*) y describa la hibridación del carbono en cada una de ellas. **(b)** Indique los motivos de las diferencias en las propiedades mecánicas de las distintas formas alotrópicas del carbono. **(c)** ¿Qué estructura del carbono es también característica de otros elementos del Grupo 14?

24 Elementos de transición

Contenido



Cristales filiformes de rutilo, TiO_2, en cuarzo (izquierda) y mineral de titanio (derecha), materia prima del rutilo. El metal titanio se utiliza en la industria por su baja densidad y su gran resistencia. El TiO puro es un pigmento blanco y brillante, utilizado en pinturas y papeles especiales.

Los elementos de transición (elementos de los bloques *d* y *f*) son más numerosos que los elementos de los grupos principales. Aunque algunos de ellos son escasos y poco utilizados, otros juegan un importante papel en muchos aspectos de la sociedad moderna. Todos los elementos de transición son metales. Entre ellos se encuentra el metal más utilizado en estructuras, el hierro (Fe), así como metales importantes en aleaciones y utilizados en la fabricación del acero (V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W). Los mejores conductores de electricidad (Ag, Cu) son metales de transición. Los compuestos de algunos metales de transición (Ti, Fe, Cr) son los componentes primarios de los pigmentos de pinturas. Los compuestos de plata (Ag) proporcionan el material esencial para la fotografía. Los materiales específicos para aplicaciones modernas como las pantallas de televisión en color utilizan compuestos de

elementos del bloque *f* (óxidos de lantánidos). Nueve de los metales de transición son elementos esenciales para los organismos vivos.

La química de los elementos de los bloques *d* y *f* tiene importancia tanto teórica como práctica. El estudio de estos elementos y sus compuestos permite profundizar en aspectos fundamentales del enlace, el magnetismo y la química de las reacciones.

24.1 Propiedades generales

Los altos puntos de fusión, la buena conductividad eléctrica y la dureza, de moderada a muy grande de los elementos de transición son consecuencia de la disponibilidad de electrones y orbitales para el enlace metálico (*véase* la Sección 12.7). Los elementos de transición tienen muchas propiedades semejantes, pero cada elemento tiene también alguna propiedad única, que le hace útil de forma específica a él y a sus compuestos. La Tabla 24.1 incluye propiedades de elementos de transición del cuarto período, la primera serie de transición.

TABLA 24.1 Propiedades de los elementos de la primera serie de transición

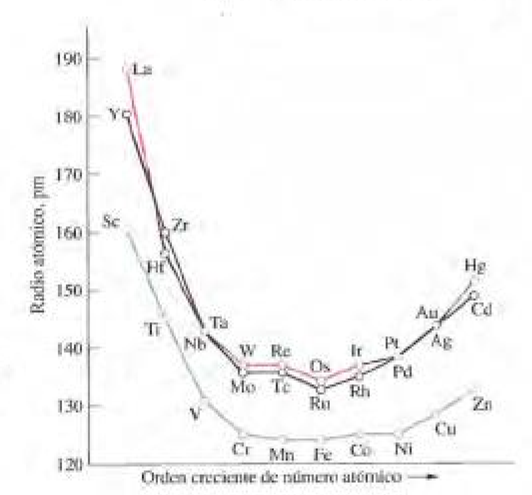
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Número atómico	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Configuración electrónica[a]	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Radio metálico, pm	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133
Energía de ionización, kJ/mol										
Primera	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Segunda	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Tercera	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833
$E°$, V[b]	−2,03	−1,63	−1,13	−0,90	−1,18	−0,440	−0,277	−0,257	+0,340	−0,763
Estados de oxidación positivos más frecuentes[c]	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 6	2, 3, 4, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3	1, 2	2
pf, °C	1397	1672	1710	1900	1244	1530	1495	1455	1083	420
Densidad, g/cm³	3,00	4,50	6,11	7,14	7,43	7,87	8,90	8,91	8,95	7,14
Dureza[d]	—	—	—	9,0	5,0	4,5	—	—	2,8	2,5
Conductividad eléctrica[e]	3	4	6	12	1	16	25	23	93	27

[a] Todos los átomos tienen la configuración interna del argón.
[b] Para el proceso de reducción $M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)$ [excepto para el escandio, en cuyo caso el ion es $Sc^{3+}(aq)$].
[c] Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo.
[d] Los valores de dureza están en la escala de Mohs (*véase* la Tabla 22.2).
[e] Los valores de conductividad eléctrica relativa se refieren a un valor de 100 asignado a la plata.

Radios atómicos (metálicos)

Con la excepción del Sc y Ti, en la Tabla 24.1 se observa poca variación en los radios atómicos a lo largo de la primera serie de transición. La diferencia principal en la estructura atómica de los elementos sucesivos consiste en una unidad de carga positiva en el núcleo y un electrón en un orbital de una capa electrónica *interna*. Esta no es una diferencia importante y no ocasiona mucho cambio en el radio atómico, especialmente en la zona central de la serie.

Cuando se compara un elemento de la primera serie de transición con los de la segunda y la tercera series que pertenecen al mismo grupo, se observan diferencias importantes. Piense en los miembros del Grupo 6, Cr, Mo y W. Como era de esperar, el radio atómico del Mo es mayor que el del Cr, pero, al contrario de lo que cabría esperar, el radio atómico del W es igual que el del Mo y no mayor. En el método aufbau se suman 18 electrones al pasar del Cr al Mo, y todos ellos entran en las subcapas *s*, *p* y *d*. Sin embargo, entre el Mo y el W, se suman 32 electrones y 14 de ellos entran en la subcapa 4*f*. Los electrones de una subcapa *f* no apantallan bien al núcleo de los electrones más externos.



▶ **FIGURA 24.1**
Radios atómicos de los elementos del bloque *d*
Los elementos de transición del cuarto período (azul) tienen radios inferiores a los de los miembros de los correspondientes grupos en los siguientes períodos. Esta variación no se observa al comparar los radios de los miembros del quinto período (negro) y sexto período (rojo), poniéndose de manifiesto la contracción de los radios atómicos asociada a la serie de los lantánidos.

En consecuencia, estos electrones externos son atraídos por el núcleo con más intensidad de la que cabría esperar. Los radios atómicos no aumentan. De hecho, en la serie de elementos en que se llena la subcapa *4f*, los radios atómicos disminuyen un poco. Este fenómeno tiene lugar en la serie de los lantánidos ($Z = 58$ a 71) y se denomina **contracción lantánida**. La contracción lantánida se hace más evidente en la Figura 24.1.

Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

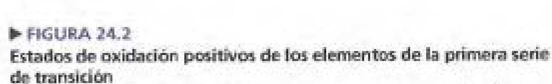
Los elementos de la primera serie de transición tienen configuraciones electrónicas con las siguientes características:

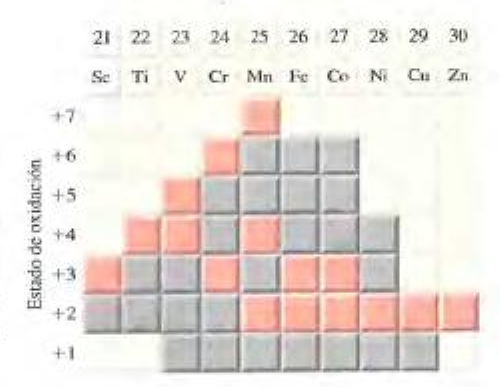
- Electrones internos con la configuración del argón.
- Ocho miembros tienen dos electrones en un orbital 4*s* y los dos restantes (Cr y Cu) tienen un electrón 4*s*.
- El número de electrones 3*d* varía desde uno en el Sc hasta diez en el Cu y Zn.



Propiedades periódicas: animación sobre los estados de oxidación más frecuentes

Como hemos visto para algunos elementos representativos en los Capítulos 22 y 23, es posible que un elemento tenga varios estados de oxidación distintos. Sin embargo, suele haber un estado de oxidación del elemento que es el más frecuente. Los átomos de Ti, con configuración electrónica $[Ar]3d^24s^2$, tienden a formar compuestos utilizando los cuatro electrones que tienen aparte de la configuración interna del argón y muestran el estado de oxidación +4. Sin embargo, también es posible que los átomos de Ti utilicen menos electrones, como al perder los electrones $4s^2$ formando el ion Ti^{2+}. Entonces observamos para el Ti dos características: (1) varios estados de oxidación posibles, como muestra la Figura 24.2 y (2) un estado de oxidación máximo correspondiente al número de grupo, 4. Estas características se mantienen para el V, Cr y Mn, que tienen los estados de oxidación máximos +5, +6 y +7, respectivamente. Sin embargo, en los grupos 8-12 se modifica este comportamiento. Aunque el Fe, Co y Ni pueden existir en más de un estado de oxidación, no muestran la gran variedad encontrada para los miembros del comienzo de la primera serie de transición. Tampoco tienen el estado de oxidación máximo correspondiente al número del grupo. Según recorremos la primera serie de transición, aumentan la carga nuclear, el número de electrones *d* y la energía necesaria para las sucesivas ionizaciones de los electrones *d*. La formación de un enlace implicando un número elevado de electrones *d* se hace cada vez más difícil desde el punto de vista energético y





▶ **FIGURA 24.2**
Estados de oxidación positivos de los elementos de la primera serie de transición
Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo y los menos habituales en gris. Algunos estados de oxidación son bastante raros. Los estados de oxidación cero o negativos se encuentran a veces en complejos de metales de transición. Por ejemplo, el estado de oxidación del Cr es −2 en $Na_2[Cr(CO)_5]$, −1 en $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ y 0 en $Cr(CO)_6$.

para estos últimos elementos de la primera serie de transición sólo se suelen encontrar los estados de oxidación más bajos.

Aunque los elementos de transición muestran variedad en sus estados de oxidación, estos estados difieren en la facilidad con la que se alcanzan y en su estabilidad. La estabilidad de un estado de oxidación para un metal de transición determinado depende de varios factores: los átomos a los que esté unido el átomo del metal de transición, si el compuesto está en forma sólida o en disolución y el pH de la disolución. Por ejemplo, el $TiCl_2$ es un compuesto bien caracterizado como sólido, pero el oxígeno disuelto en disoluciones acuosas e incluso el agua por sí sola oxidan al ion Ti^{2+} a Ti^{3+}. Por otra parte, el Co^{3+}(aq) oxida fácilmente el agua a O_2(g), reduciéndose él mismo a Co^{2+}(aq). Sin embargo, el Co^{3+}(aq) puede estabilizarse en iones complejos que tengan los ligandos adecuados. En general, los estados de oxidación más altos de los metales de transición se estabilizan cuando se unen al metal iones óxido o fluoruro. El término estado de oxidación *más frecuente*, utilizado en la Figura 24.2 y en otras partes del texto, significa que este estado de oxidación aparece más frecuentemente en compuestos metálicos en disolución acuosa.

Otra característica de los metales de transición es el aumento progresivo de la estabilidad de los estados de oxidación más altos según se desciende en un grupo de la tabla periódica, la tendencia opuesta de la observada para los elementos de los grupos principales. Piense en el Cr, Mo y W del Grupo 6 que tienen estados de oxidación comprendidos entre +6 y −2. Hay pocos compuestos del Cr con estado de oxidación +6, mientras que abundan los del Mo y W. El cromo aparece con estados de oxidación +5 y +4 en intermedios inestables, mientras que la química del Mo y el W en estos estados es muy importante. El estado de oxidación más estable del cromo es +3. Aunque es un fuerte agente reductor, el Cr^{2+}(aq) puede obtenerse fácilmente mientras que no se pueden obtener ni el Mo ni el W como cationes +2. Esta tendencia de preferencia de estados de oxidación más bajos para los primeros miembros del grupo y estados de oxidación más altos para los últimos miembros, también aparece en otros grupos de metales de transición. Por ejemplo, aunque el Fe no tiene un estado de oxidación correspondiente al número del grupo, el Os sí forma el óxido estable OsO_4, con el Os en el estado de oxidación +8.

Energías de ionización y potenciales de electrodo

Las energías de ionización son bastante constantes a lo largo de la primera serie de transición. Los valores de las primeras energías de ionización son aproximadamente iguales para los metales del Grupo 2. Los potenciales estándar de electrodo incrementan su valor gradualmente a lo largo de la serie. Sin embargo, con la excepción de la oxidación de Cu a Cu^{2+}, todos estos elementos se oxidan más fácilmente que el hidrógeno. Esto sig-

nifica que los metales desplazan $H_2(g)$ de $H^+(aq)$. En este capítulo aparecen más referencias a los potenciales de electrodo, en ocasiones las referencias se basan en un diagrama de potenciales de electrodo.

Compuestos iónicos y covalentes

Tenemos tendencia a pensar que los metales forman compuestos iónicos con los no metales. Este es el caso desde luego de los compuestos metálicos del Grupo 1 y la mayor parte del grupo 2. Por otra parte, hemos visto que algunos compuestos metálicos tienen bastante carácter covalente. El $BeCl_2$ y $AlCl_3$ (Al_2Cl_6), por ejemplo, son compuestos moleculares. Los compuestos de los metales de transición muestran carácter iónico y covalente. En general, los compuestos con metales de transición en sus estados de oxidación más bajos son prácticamente iónicos, y aquellos con metales en estados de oxidación más altos tienen carácter covalente. Por ejemplo, el MnO es un sólido iónico de color verde con un punto de fusión de 1785 °C, mientras que el Mn_2O_7 es un líquido molecular rojo oscuro y aceitoso, que hierve a temperatura ambiente y que es muy explosivo. Otra característica de los compuestos iónicos de los metales de transición son sus cationes o aniones poliatómicos en vez de monoatómicos como el VO_2^+, MnO_4^- y $Cr_2O_7^{2-}$.

Actividad catalítica


Animación sobre las reacciones superficiales como la hidrogenación

Algunos metales de transición como el Ni y Pt son buenos catalizadores heterogéneos, gracias a su extraordinaria capacidad para adsorber especies gaseosas. La capacidad de algunos iones de metales de transición para catalizar determinadas reacciones de oxidación-reducción parece basarse en la posibilidad de adoptar múltiples estados de oxidación. La formación de iones complejos puede jugar un papel importante en otros tipos de catálisis. Como se ha visto de forma introductoria en el Capítulo 19 y se verá con más detalle en el Capítulo 25, la formación de iones complejos es una característica especial de la química de los metales de transición.


Película sobre la catálisis

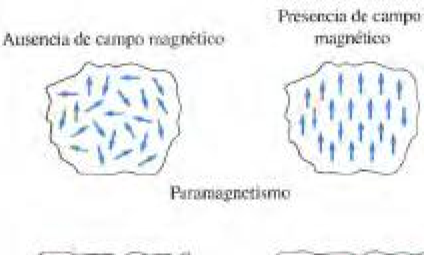
La catálisis es un aspecto determinante de aproximadamente el 90 por ciento de todos los procesos de fabricación químicos y los metales de transición son frecuentemente los elementos clave en los catalizadores utilizados. Eligiendo unos pocos ejemplos: el Ni se utiliza en la hidrogenación de aceites y grasas (Sección 8.6); el Pt, Pd y Rh se utilizan en los convertidores catalíticos de los automóviles (Secciones 8.2 y 15.11); el Fe_3O_4 es el componente principal del catalizador utilizado en la síntesis del amoníaco (Sección *Atención a ...*, Capítulo16) y el V_2O_5 se utiliza en la conversión de $SO_2(g)$ a $SO_3(g)$ en la fabricación de ácido sulfúrico (Sección 24.4).

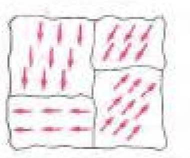
Color y magnetismo

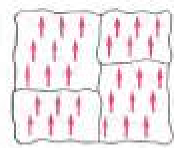
Como se explica más detalladamente en la Sección 25.6, las transiciones electrónicas que tienen lugar en las subcapas *d*, parcialmente llenas, son responsables del color de los compuestos de metales de transición sólidos y de sus disoluciones. A su vez, la ausencia de estas transiciones explica que muchos compuestos de metales de los grupos principales sean incoloros.


▲ Imagen de los dominios magnéticos de una película de granate ferromagnético.

Como la mayor parte de los elementos de transición tienen las subcapas *d* parcialmente llenas, muchos metales de transición y sus compuestos son paramagnéticos, es decir, tienen electrones desapareados. Esta descripción es válida para el Fe, Co y Ni, pero estos tres metales son los únicos elementos que tienen una propiedad magnética especial: la capacidad de convertirse en imanes permanentes, una propiedad denominada **ferromagnetismo**. Una característica clave del ferromagnetismo es que en el estado sólido los átomos del metal están agrupados en regiones pequeñas denominadas *dominios* o *zonas*, que contiene un número bastante grande de átomos. Dentro de uno de estos dominios, los momentos magnéticos individuales de los átomos no se orientan al azar, sino que tienen todos la misma dirección. En una pieza de hierro no imanada los momentos de los dominios se orientan en distintas direcciones y sus efectos magnéticos se cancelan. Sin embargo, cuando el metal se sitúa bajo la acción de un campo, los momentos de los dominios se ali-







▶ **FIGURA 24.3**
Comparación del ferromagnetismo y paramagnetismo
El efecto de un campo magnético sobre un material paramagnético es la alineación de los momentos magnéticos de los átomos individuales. En un material ferromagnético, hay zonas o dominios con los momentos magnéticos alineados, incluso en ausencia de un campo magnético. Bajo la acción de un campo magnético, los dominios se orientan en una sola dirección, la dirección del campo magnético.

nean entre sí y se obtiene un gran efecto magnético resultante. Este alineamiento de los dominios puede de hecho implicar el crecimiento de dominios con orientaciones favorecidas a expensas de aquellos con orientaciones desfavorables (semejante a una recristalización del material). El ordenamiento de las dominios puede mantenerse cuando el objeto se sitúa fuera de la acción del campo magnético, alcanzándose una imanación permanente.

La clave del ferromagnetismo abarca dos factores: (1) que los átomos implicados tengan electrones desapareados (una propiedad que tienen muchos átomos) y (2) que las distancias interatómicas sean de la magnitud adecuada para que puedan ordenarse los átomos en dominios. Si los átomos son muy grandes, las interacciones entre ellos son demasiado débiles para que se produzca el ordenamiento. Si los átomos son pequeños, la tendencia es a emparejarse los átomos cancelándose sus momentos magnéticos. Este valor crítico de los tamaños atómicos lo alcanzan justamente el Fe, Co y Ni. Sin embargo, es posible preparar *aleaciones* de otros metales que cumplan también esta condición. Algunos ejemplos son Al-Cu-Mn, Ag-Al-Mn y Bi-Mn.

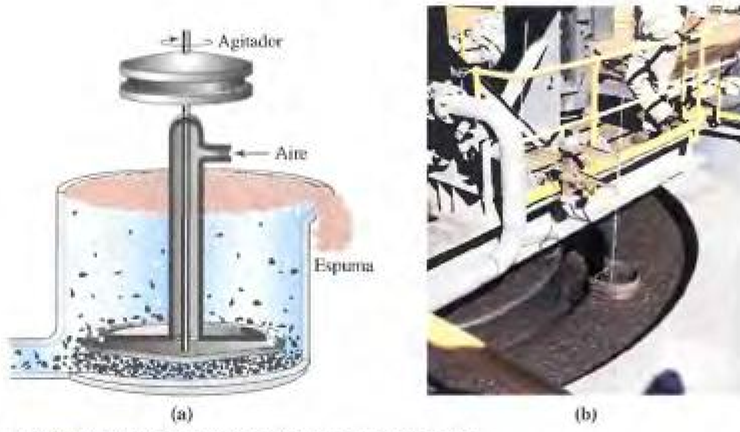
Comparación de los elementos de transición y los grupos principales

A la hora de determinar la naturaleza del enlace químico de los elementos de los grupos principales, los orbitales más importantes son los orbitales *s* y *p* de la capa electrónica más externa. Prácticamente no hay participación en el enlace de los orbitales *d* de los elementos del segundo período y los metales de los Grupos 1 y 2. En los elementos de transición los orbitales *d* son tan importantes como los *s* y *p*. La mayor parte de las diferencias de comportamiento entre los elementos de transición y los grupos principales, múltiples estados de oxidación en vez de sólo uno, formación de iones complejos, color, propiedades magnéticas y actividad catalítica, se deben a los orbitales que están más implicados en la formación de enlaces.

24.2 Principios de metalurgia extractiva

Muchos de los elementos de transición tienen aplicaciones importantes relacionadas con sus propiedades metálicas, por ejemplo, el hierro por su resistencia estructural y el cobre por su excelente conductividad eléctrica. Al contrario que los metales más reactivos de los Grupos 1 y 2 y el aluminio del Grupo 3, que se obtienen principalmente por métodos electrolíticos modernos, los metales de transición se obtienen por procedimientos desarrollados a lo largo de muchos siglos.

Utilizamos el término *metalurgia* para el estudio general de los metales y el término **metalurgia extractiva** para la obtención de los metales a partir de sus menas. No hay un



(a) (b)

▲ **FIGURA 24.4 Concentración de un mena por flotación**
(a) Se prepara en una cuba una suspensión del mineral, reducido a polvo fino, en agua junto con aditivos adecuados, y se agita la mezcla haciendo burbujear aire. Las partículas de mineral se unen a las burbujas de aire, ascienden a la parte superior de la cuba y se recogen en forma de espuma. Las partículas de mineral de desecho (ganga) caen al fondo. **(b)** Espuma formada en el proceso de flotación.

único método de metalurgia extractiva, pero hay unas pocas operaciones básicas de aplicabilidad general. Vamos a ilustrarlas con la metalurgia extractiva del zinc.

Concentración En las operaciones de minería, el mineral del que puede extraerse el metal deseado frecuentemente constituye sólo un pequeño porcentaje (del orden de las unidades y a veces incluso una fracción de la unidad) del material de la mina. Es necesario separar la mena del resto del mineral antes de proseguir con otras operaciones metalúrgicas. Un método útil es el de *flotación*, descrito en la Figura 24.4.

Tostación Una mena se tuesta (se calienta a temperaturas altas) para transformar un compuesto metálico en un óxido, que puede ser reducido. Para el zinc las menas importantes son $ZnCO_3$ (smithsonita) y ZnS (esfalerita o blenda). El $ZnCO_3$(s), como todos los carbonatos de metales del Grupo 2, cuando se calienta mucho se descompone en ZnO(s) y CO_2(g). Al calentarse mucho en presencia de aire, el ZnS(s) reacciona con el O_2(g), produciendo ZnO(s) y SO_2(g). En operaciones de fundición modernas, el SO_2(g) se convierte en ácido sulfúrico en vez de ser liberado a la atmósfera.

$$ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g) \quad (24.1)$$

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \quad (24.2)$$

Película sobre la reducción del CuO

Reducción Si es posible se utiliza como agente reductor carbono, en forma de coque o de carbón en polvo, por su bajo coste y su fácil manejo. Tienen lugar simultáneamente varias reacciones en las que tanto el C(s) como el CO(g) actúan como agentes reductores. La reducción del ZnO se lleva a cabo a aproximadamente 1100 °C, una temperatura superior al punto de ebullición del zinc. El zinc se obtiene en forma de vapor y se condensa a líquido.

$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Zn(g) + CO(g) \quad (24.3)$$

$$ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(g) + CO_2(g) \quad (24.4)$$

Afino o purificación El metal obtenido por reducción química no suele tener suficiente pureza para las aplicaciones planeadas. Deben eliminarse las impurezas, es decir, hay que purificar el metal. El proceso de afino elegido depende de la naturaleza de las impurezas. Las impurezas del zinc son, en su mayor parte, Cd y Pb, que pueden eliminarse por destilación fraccionada del zinc líquido.

Sin embargo, la mayor parte del zinc obtenido en el mundo, se afina electrolíticamente, generalmente en un proceso que combina la reducción y el afino. El ZnO procedente de la tostación se disuelve en $H_2SO_4(aq)$. Esto se representa mediante la ecuación iónica

$$ZnO(s) + 2\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \qquad (24.5)$$

Se añade a la disolución Zn en polvo para desplazar a los metales menos activos como el Cd. A continuación se electroliza la disolución. Las reacciones de electrodo son

Cátodo: $Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$

Ánodo: $H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}\,O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^-$

Sin cambios: $SO_4^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}(aq)$

Global $Zn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O \longrightarrow Zn(s) + 2\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \qquad (24.6)$

Observe que en la reacción neta de electrólisis el Zn^{2+} se reduce a zinc metálico puro y se regenera el ácido sulfúrico. El ácido se recicla en la reacción (24.5).

EJEMPLO 24.1

Escritura de ecuaciones químicas para procesos metalúrgicos. Escriba ecuaciones químicas que representen **(a)** la tostación de galena, PbS; **(b)** la reducción de $Cu_2O(s)$ con carbón vegetal como agente reductor; **(c)** el depósito de plata pura a partir de una disolución acuosa de Ag^+.

Solución

(a) Es de esperar que este proceso sea prácticamente igual al de la reacción (24.2).

$$2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$$

(b) La ecuación más sencilla que se puede escribir es

$$Cu_2O(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu(l) + CO(g)$$

(c) Este proceso incluye una semirreacción de reducción. La semirreacción de oxidación correspondiente no se especifica. Tampoco se especifica si se trata de un proceso de electrólisis o si un metal más activo desplaza la plata. En cualquier caso, la semirreacción de reducción es

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

Ejemplo práctico A: Escriba las posibles ecuaciones químicas que representen **(a)** la tostación de Cu_2S; **(b)** la reducción de WO_3 con $H_2(g)$; **(c)** la desomposición térmica del HgO en sus elementos.

Ejemplo práctico B: Escriba ecuaciones químicas que representen **(a)** la reducción de Cr_2O_3 a cromo con silicio como agente reductor; **(b)** la transformación de $Co(OH)_3(s)$ en $Co_2O_3(s)$ por tostación; **(c)** la producción de $MnO_2(s)$ puro a partir de $MnSO_4(aq)$ en el ánodo de una célula electrolítica.

(*Sugerencia:* algunos productos sencillos no se mencionan específicamente y debe proponer los que resulten verosímiles.)

Purificación mediante fusión por zonas Al estudiar el descenso del punto de congelación (Sección 14.8) se supuso que el soluto es *soluble* en el disolvente líquido e *inso-*

Animación sobre la purificación mediante fusión por zonas



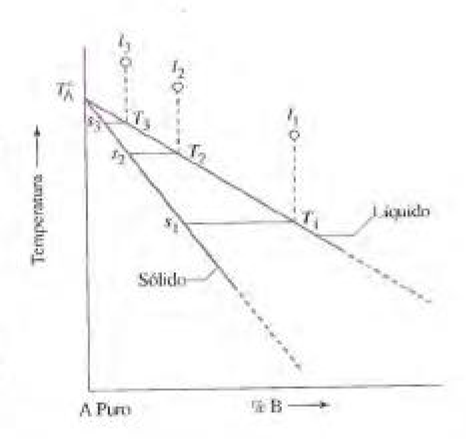
▲ **FIGURA 24.5 Purificación mediante fusión por zonas**
Al ir desplazándose hacia la parte superior de la barra cilíndrica la resistencia de calentamiento, el material se funde. Las impurezas se concentran en la zona fundida. La porción de la barra por encima de esta zona es más puras que las porciones que están a continuación. Con cada paso de la resistencia de calentamiento, la barra se va purificando.

luble en el disolvente sólido que solidifica la disolución. Este comportamiento sugiere una manera especialmente simple de purificar un sólido: fundir el sólido y resolidificar una parte. Las impurezas permanecen en la parte que no ha solidificado y el sólido que congela está puro. En la práctica el método no es tan sencillo, porque el sólido que congela se humedece con líquido no solidificado y, por tanto, retiene algunas impurezas. Además uno o más de los solutos (impurezas) pueden ser un poco solubles en el disolvente sólido. En cualquier caso, las impurezas se distribuyen entre el sólido y el líquido, concentrándose en la fase líquida. Si el sólido que congela a partir del líquido se vuelve a fundir y el material fundido se vuelve a solidificar, el sólido obtenido en la segunda solidificación es más puro que el de la primera. Repitiendo el procedimiento cientos de veces se puede obtener un producto sólido muy puro.

El procedimiento de purificación que se acaba de describir implica que la fusión y solidificación se hagan una detrás de otra, pero en la práctica se hacen de forma *continua*. En el método denominado **purificación mediante fusión por zonas** una barra cilíndrica de material se funde y solidifica alternativamente según pasan a lo largo de la barra una serie de resistencias de calentamiento (Figura 24.5). Las impurezas se concentran en las zonas fundidas y las porciones de la barra por encima de estas zonas son un poco más puras que las porciones que están a continuación. Finalmente las impurezas se desplazan al extremo de la barra, que se corta. La base termodinámica de este procedimiento se muestra en la Figura 24.6. La fusión por zonas es capaz de producir materiales en los que los niveles de impurezas son sólo de 10 partes por billón (ppb), un requisito habitual para sustancias utilizadas como semiconductores.

Termodinámica de la metalurgia extractiva

Es interesante pensar en la reducción del óxido de zinc mediante el carbono descrita por la reacción (24.3) como una competición entre el zinc y el carbono por los átomos de O, el zinc los tiene inicialmente en el ZnO y el carbono los adquiere al formarse el CO. Para



▶ FIGURA 24.6
Fundamento de la purificación mediante fusión por zonas
La línea roja muestra los puntos de solidificación de las disoluciones de la impureza B en la sustancia A. La Línea azul indica la composición del sólido que solidifica a partir de estas disoluciones. A veces, la línea azul coincide con el eje de temperaturas.

Cuando se enfría una disolución de composición l_1 hasta la temperatura T_1, se obtiene un sólido de composición s_1. Si se recoge de la disolución un poco de este sólido y se funde, se obtiene un nuevo líquido, l_2. El punto de solidificación de l_2 es T_2, y la composición del sólido que solidifica a partir de esta disolución es s_2. Si se recoge de la disolución un poco de este sólido se obtiene el líquido l_3, y así sucesivamente. En cada ciclo de fusión y solidificación aumenta el punto de fusión y el punto que representa a la disolución del sólido se acerca más a A puro. En la purificación mediante fusión por zonas los ciclos de fusión y solidificación se llevan a cabo de forma continua, y no de la forma intermitente que se acaba de describir.

establecer las condiciones de la reducción del óxido de zinc a zinc mediante el carbono, se comienza comparando las tendencias a oxidarse del zinc y el carbono. Estas tendencias pueden examinarse mediante las variaciones de las energías Gibbs.

$$\text{(a)}\quad 2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad \Delta G^\circ_{(a)}$$
$$\text{(b)}\quad 2\,Zn(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) \qquad \Delta G^\circ_{(b)}$$

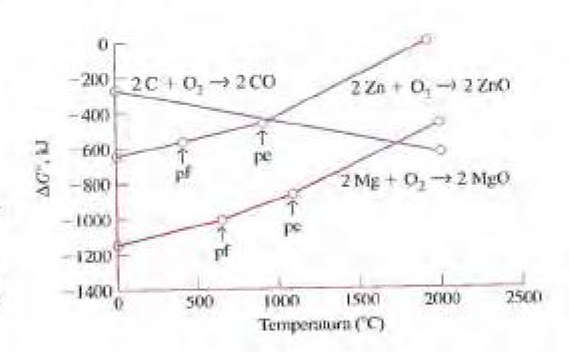
Para saber si la reducción del óxido de zinc a zinc mediante el carbono es una reacción espontánea se necesita el valor de ΔG° para la reacción global, reacción que se obtiene invirtiendo la ecuación (b) y sumándole la (a).

RECUERDE
un proceso no espontáneo puede tener lugar por *acoplamiento* con un proceso espontáneo. En la reducción del ZnO con C se acoplan el proceso no espontáneo $ZnO \longrightarrow 2\,Zn + O_2$ y el proceso espontáneo $2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$. ▶

(a)	$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$	$\Delta G^\circ_{(a)}$
− (b)	$2\,ZnO(s) \longrightarrow 2\,Zn(s) + O_2(g)$	$-\Delta G^\circ_{(b)}$
Global	$2\,ZnO(s) + 2\,C(s) \longrightarrow 2\,Zn(s) + 2\,CO(g)$	$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{(a)} - \Delta G^\circ_{(b)}$

Ahora hacen falta datos numéricos. En la Figura 24.7, se muestran $\Delta G^\circ_{(a)}$ y $\Delta G^\circ_{(b)}$ en función de la temperatura (línea azul y línea roja superior, respectivamente).

La Figura 24.7 muestra que, a bajas temperaturas, $\Delta G^\circ_{(b)}$ es mucho más negativo que $\Delta G^\circ_{(a)}$ haciendo que ΔG° para la reacción global sea positivo y la reacción *no espontánea*. A temperaturas altas se invierte la situación: $\Delta G^\circ_{(a)}$ es más negativo que $\Delta G^\circ_{(b)}$ y la reac-



▶ FIGURA 24.7
ΔG° en función de la temperatura para algunas reacciones de la metalurgia extractiva
Las flechas señalan los puntos de las líneas correspondientes al punto de fusión (pf) y punto de ebullición (pe) del Zn y Mg. En estos puntos el estado de la materia del metal cambia de (s) a (l) y de (l) a (g), respectivamente.



¿Está preguntándose...?

¿Por qué en la Figura 24.7 la pendiente de la linea azul es negativa y las de las otras lineas son positivas?

Recuerde que en el Capitulo 20 se vió que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ y que ΔH° no cambia mucho con la temperatura. Por tanto, la variación con la temperatura de ΔG° depende principalmente del término $-T\,\Delta S^\circ$. Cabe esperar que ΔS° sea negativa para la reacción $2\,Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s)$, porque desaparece un mol de gas. El término $-T\,\Delta S^\circ$ es *positivo* y ΔG° *aumenta* al aumentar la temperatura. Por el contrario, en la reacción $2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$, se forma un mol de gas, resultando un valor positivo de ΔS°. En consecuencia, $-T\,\Delta S^\circ$ es *negativo* y ΔG° *disminuye* al aumentar la temperatura.

ción global es *espontáneo*. El cambio de proceso no espontáneo a espontáneo tiene lugar en el punto de intersección de las líneas roja y azul, a aproximadamente 950 °C. En ese punto ΔG° de la reacción global es *cero*.

Si se hace un estudio similar para la reducción $2\,MgO(s) + 2\,C(s) \longrightarrow 2\,Mg(g) + 2\,CO(g)$, resulta que la reacción no se hace espontánea hasta que no se alcanza una temperatura superior a 1700 °C. Esta es una temperatura demasiado alta para una reacción química, por lo que no se utiliza en la metalurgia del magnesio.

Métodos alternativos en metalurgia extractiva Merece la pena mencionar algunas variaciones habituales de los métodos que hemos examinado. Primera, muchas menas contienen varios metales y no siempre es necesario separarlos. Por ejemplo, una aplicación importante del vanadio, cromo y manganeso son sus aleaciones con el hierro. La obtención de cada uno de los metales por separado no tiene interés comercial. Así que la principal mena del cromo, la *cromita*, $Fe(CrO_2)_2$, puede reducirse para obtener una aleación de Fe y Cr denominada *ferrocromo*. El ferrocromo puede añadirse directamente al hierro, junto con otros metales, para obtener cierto tipo de acero. El vanadio y el manganeso pueden aislarse como los óxidos, V_2O_5 y MnO_2, respectivamente. Cuando estos óxidos se añaden a compuestos que contienen hierro y se reducen las mezclas, se forman las aleaciones ferrovanadio y ferromanganeso.

La producción de titanio en grandes cantidades fue un logro importante de la segunda mitad del siglo XX, impulsado en primer lugar por las necesidades de la industria de armamento y después por la aeroespacial. El acero no es adecuado como metal para estructuras de aeronaves por su alta densidad ($d = 7{,}8\ g/cm^3$). El aluminio tiene la ventaja de su baja densidad ($d = 2{,}70\ g/cm^3$), pero pierde resistencia a temperaturas altas. El titanio es una alternativa buena respecto al hierro y aluminio para ciertos componentes de aeronaves por su densidad moderadamente baja ($d = 4{,}50\ g/cm^3$) y porque no pierde resistencia a temperaturas altas.

Sin embargo, el titanio metálico no puede producirse por reducción de TiO_2 con carbono porque el metal y el carbono reaccionan formándose carburos de titanio. Además, a temperaturas altas, el metal reacciona con el aire formándose TiO_2 y TiN. La metalurgia del titanio debe llevarse a cabo fuera del contacto del aire y con un metal activo como agente reductor en vez de carbono.



▲ Esponja de titanio metálico, destilado a vacío, producido en el proceso Kroll.

La primera etapa en la producción de Ti es la conversión de la mena de *rutilo* (TiO_2) en $TiCl_4$ por reacción con carbono y $Cl_2(g)$.

$$TiO_2(s) + 2\,C(s) + 2\,Cl_2(g) \xrightarrow{800\ °C} TiCl_4(g) + 2\,CO(g) \qquad (24.7)$$

El $TiCl_4$ purificado se reduce a Ti a continuación con un buen agente reductor. En el *proceso Kroll* se utiliza Mg.



$$TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \xrightarrow{1000\ °C} Ti(s) + 2\,MgCl_2(l) \qquad (24.8)$$



▲ Producción electrolítica de Ti(s) a partir de TiO_2(s).

El $MgCl_2$(l) se extrae y se electroliza para obtener Cl_2 y Mg, que se reciclan en las reacciones (24.7) y (24.8), respectivamente. El Ti se obtiene en forma de una masa sinterizada (fundida) denominada *esponja de titanio*. Antes de ser utilizada, la esponja debe someterse a otros tratamientos y transformarse en aleaciones.

El proceso Kroll es lento, hace falta un semana para obtener unas pocas toneladas de Ti. Además el proceso requiere grandes medidas de seguridad porque hay que destilar a vacío y alta temperatura para separar el titanio del Mg y el $MgCl_2$. Recientemente se ha propuesto un procedimiento electrolítico para obtener Ti a partir del rutilo. Se colocan unas pastillas porosas de TiO_2 sobre el cátodo de una célula electrolítica que contiene cloruro de calcio fundido. Las pastillas se disuelven en el electrolito y los iones óxido (O^{2-}) se descargan en el ánodo de grafito como oxígeno. El Ti(IV) se reduce en el cátodo que es la cuba que contiene la célula electrolítica y está hecha de grafito o de titanio. El titanio se obtiene en forma de esponja. Este metodo, diseñado en Gran Bretaña por Derek Fray, George Chen y Tom Farthing está siendo desarrollado como proceso comercial para la obtención de Ti(s) a un coste menor que el proceso Kroll.


▲ Escoria formada durante la fundición del mineral de cobre.

Metalurgia del cobre La extracción del cobre a partir de sus menas (generalmente sulfuros) es bastante complicada. La razón principal de esta complejidad es que las menas de cobre suelen contener sulfuros de hierro. El esquema general de metalurgia extractiva que acabamos de ver produce cobre contaminado con hierro. Para algunos metales como el V, Cr y Mn, la contaminación con hierro no es problema porque los metales se utilizan principalmente para obtener acero. Sin embargo, se valora al cobre por las propiedades del metal puro. Para evitar la contaminación con hierro, es necesario introducir varias modificaciones en los métodos metalúrgicos habituales.

La concentración se hace por flotación y la tostación convierte los sulfuros de hierro en óxidos de hierro. El cobre se mantiene como sulfuro si la temperatura no sobrepasa 800 °C. La fusión del mineral ya tostado en un horno a 1400 °C hace que el material fundido se separe en dos capas. La capa inferior es la *mata de cobre*, que consiste principalmente en los sulfuros de cobre y hierro fundidos. La capa superior es una escoria de silicato formada por la reacción de los óxidos de Fe, Ca y Al con el SiO_2 (que suele estar presente en la mena o bien puede añadirse). Por ejemplo,

$$FeO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\Delta} FeSiO_3(l) \qquad (24.9)$$

En otro horno se insufla aire a través de la mata de cobre fundida y se lleva a cabo un proceso denominado *conversión*. Primero se convierte el sulfuro de hierro restante en óxido y se forma una escoria [$FeSiO_3$(l)]. La escoria se separa y se insufla otra vez aire en el horno. Entonces tienen lugar las siguientes reacciones que proporcionan como producto Cu con una pureza de alrededor del 98-99 por ciento.

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Cu_2O + 2\,SO_2(g) \qquad (24.10)$$

$$2\,Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{\Delta} 6\,Cu(l) + SO_2(g) \qquad (24.11)$$

El producto de la reacción (24.11) se denomina *cobre negro* por la presencia de ampollas o vesículas de SO_2(g). Puede utilizarse cuando no sea necesaria una gran pureza, como en tuberías.

El afino para obtener cobre de gran pureza se lleva a cabo electrolíticamente por el método descrito en la Sección 21.8. Para las aplicaciones eléctricas se requiere cobre de gran pureza.

Procesos pirometalúrgicos El método metalúrgico basado en la tostación de una mena seguida por la reducción de un óxido a metal se denomina **pirometalurgia**, el prefijo "piro" indica que son necesarias temperaturas altas. Algunas características de la pirometalurgia son:

- Grandes cantidades de materiales de desecho producidas al concentrar menas de poca riqueza.

- Gran consumo de energía para mantener las altas temperaturas necesarias para la tostación y reducción de los minerales.
- Emisiones gaseosas que deben controlarse, como la de $SO_2(g)$ en la tostación.

Muchos de los procesos metalúrgicos ya descritos son de este tipo.

Procesos hidrometalúrgicos En **hidrometalurgia** se manejan agua y disoluciones acuosas a temperaturas moderadas en vez de sólidos secos a temperaturas altas. Generalmente la hidrometalurgia incluye tres etapas.

1. *Lixiviación*: mediante un líquido se extraen los iones metálicos del mineral. Los agentes de lixiviación son agua, ácidos, bases y disoluciones salinas. Pueden también intervenir en el proceso reacciones de oxidación-reducción.
2. *Purificación y concentración*: las impurezas se separan y la disolución obtenida por lixiviación puede hacerse más concentrada. Los métodos utilizados incluyen la adsorción de impurezas sobre la superficie de carbón vegetal, el intercambio iónico y la evaporación de agua.
3. *Precipitación*: los iones metálicos deseados se precipitan como sólidos iónicos o se reducen al metal libre, frecuentemente por electrólisis.

La hidrometalurgia ha sido utilizada desde hace mucho tiempo para obtener la plata y el oro de sus fuentes naturales. Una mena típica de oro procesada actualmente en los Estados Unidos tan sólo tiene aproximadamente 10 g de Au por tonelada de mineral. La etapa de lixiviación cuando se procesa oro se denomina proceso de *cianuración*: el $O_2(g)$ oxida al metal libre a Au^+ que se acompleja con el CN^-.

$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,[Au(CN)_2]^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \qquad (24.12)$$

El $[Au(CN)_2]^-(aq)$ se filtra y se concentra. A continuación se desplaza el Au(s) de la disolución mediante un metal activo como el zinc.

$$2\,[Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \longrightarrow 2\,Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) \qquad (24.13)$$

En un proceso hidrometalúrgico del zinc, se lleva a cabo la lixiviación del mineral de sulfuro de zinc utilizando una disolución de ácido sulfúrico a 150 °C y una presión de oxígeno de aproximadamente 7 atm. La reacción global es

$$ZnS(s) + H_2SO_4(aq) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow ZnSO_4(aq) + S(s) + H_2O(l) \qquad (24.14)$$



▲ Disolución residual de la lixiviación en una mina de oro del desierto Mojave en California.

En este proceso no hay emisión de $SO_2(g)$. Además las impurezas de mercurio en el mineral de ZnS quedan retenidas en la disolución de lixiviación en vez de emitirse junto con el $SO_2(g)$, como en el proceso de tostación tradicional. Después de la lixiviación, se electroliza el $ZnSO_4(aq)$ produciéndose Zn puro en el cátodo y regenerándose el $H_2SO_4(aq)$, *véase* la reacción (24.6). El $H_2SO_4(aq)$ se utiliza de nuevo en la lixiviación.

24.3 Metalurgia del hierro y del acero

▲ **FIGURA 24.8**
Diagrama de un alto horno
El mineral de hierro, el coque y la caliza se introducen por la parte superior del horno y el aire caliente por la parte inferior. Las temperaturas más altas se alcanzan cerca de la base del horno, donde se recogen el hierro y la escoria fundidos. Las reacciones principales que tienen lugar en el alto horno se muestran en la Tabla 24.2.

El hierro es el metal más utilizado de la corteza terrestre y por este motivo se dedica esta sección a estudiar con cierto detalle la metalurgia del hierro y su principal aleación, el acero. Hace unos 3000 años que se obtuvo por primera vez en la India un tipo de acero denominado *wootz*, acero que se hizo famoso en la antigüedad como acero de Damasco, apreciado para hacer espadas por su flexibilidad y su capacidad de mantener la hoja afilada. Desde aquella época ha habido muchos avances tecnológicos. Entre ellos están la introducción de los altos hornos alrededor del año 1300 de nuestra era, el convertidor Bessemer en 1856, el horno de hogar abierto en la década de 1860 y, en la década de 1950, el horno de oxígeno básico. Sin embargo, el conocimiento completo de los procesos de fabricación del hierro y el acero, basado en conceptos de termodinámica, equilibrio y cinética, no ha sido desarrollado hasta las últimas décadas.

Arrabio

Las reacciones que tienen lugar en un alto horno son complejas. Una representación muy simplificada de la reducción de la mena de hierro a hierro impuro es

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g) \qquad (24.15)$$

En la Tabla 24.2 se da una descripción más completa de las reacciones del alto horno, incluyendo la eliminación de impurezas en forma de escoria. Se incluyen las temperaturas aproximadas de estas reacciones, de manera que pueda establecerse en qué región del alto horno representado en la Figura 24.8 tienen lugar.

TABLA 24.2 Reacciones principales del alto horno

Formación de los agentes reductores gaseosos CO(g) y $H_2(g)$:
$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ (>600 °C)
$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1700 °C)
$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$ (1700 °C)
Reducción del óxido de hierro:
$3\,CO + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$ (900 °C)
$3\,H_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$ (900 °C)
Formación de escorias para eliminar las impurezas de la mena:
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$ (800–900 °C)
$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3(l)$ (1200 °C)
$6\,CaO + P_4O_{10} \longrightarrow 2\,Ca_3(PO_4)_2(l)$ (1200 °C)
Formación de impurezas en el hierro:
$MnO + C \longrightarrow Mn + CO$ (1400 °C)
$SiO_2 + 2\,C \longrightarrow Si + 2\,CO$ (1400 °C)
$P_4O_{10} + 10\,C \longrightarrow 4\,P + 10\,CO$ (1400 °C)

▶ Un poco más de la mitad del hierro y acero producidos en los Estados Unidos proceden de hierro y acero reciclados.

La carga del alto horno, es decir, los reactivos sólidos, consisten en mineral de hierro, coque, un fundente para formar la escoria y quizás algo de chatarra. Las proporciones exactas dependen de la composición del mineral de hierro y sus impurezas. Las menas habituales del hierro son los óxidos y el carbonato: hematites (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4),

limonita ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) y siderita ($FeCO_3$). La misión del fundente es mantener la proporción adecuada de óxidos ácidos (SiO_2, Al_2O_3 y P_4O_{10}) y óxidos básicos (CaO, MgO y MnO), de manera que se obtenga una escoria de silicato, aluminato o fosfato que funda fácilmente. Como en la mayor parte de las menas predominan los óxidos ácidos, el fundente generalmente utilizado es calcita, $CaCO_3$ o dolomita $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

► El choque térmico se produce cuando un objeto experimenta un cambio brusco de temperatura. Los bloques de motores alcanzan temperaturas elevadas, pero se enfrían lentamente, por lo que no sufren variaciones bruscas de temperatura.

El hierro obtenido en el alto horno se denomina **arrabio** y contiene aproximadamente 95 por ciento de Fe, 3-4 por ciento de C y cantidades variables de otras impurezas. El *hierro colado o fundición* puede obtenerse vertiendo el arrabio directamente en moldes con la forma deseada. El hierro colado es muy duro y frágil y sólo puede utilizarse en piezas que no vayan a estar sometidas a esfuerzos o a cambios rápidos de temperatura (choque térmico), como los bloques de motores, los tambores de freno y los soportes de transmisión en automóviles.

Acero

Los cambios fundamentales que deben hacerse para transformar el arrabio en **acero** son

1. Reducir el contenido de carbono desde el 3-4 por ciento del arrabio hasta 0-1,5 por ciento en el acero.
2. Eliminar mediante formación de escorias, el Si, Mn y P (todos ellos presentes en el arrabio en cantidades aproximadas del 1 por ciento), junto con otras impurezas presentes en menor cuantía.
3. Añadir elementos de aleación (como Cr, Ni, Mn, V, Mo y W), que confieran al acero las propiedades deseadas.

► El acero fabricado con 18 por ciento de Cr y 8 por ciento de Ni resiste la corrosión y se le conoce con la denominación *acero inoxidable*.

El método de fabricación de acero más importante hoy en día es el **proceso de oxígeno básico**. En este proceso se introducen en un horno gas oxígeno a aproximadamente 10 atm de presión y caliza en polvo por medio de un tubo enfriado con agua (denominado *lanza*), y se descargan sobre el arrabio fundido (Figura 24.9). Las reacciones que tienen lugar (Tabla 24.3) alcanzan los primeros dos objetivos establecidos para la obtención de un acero. El tiempo de reacción habitual es 22 minutos. El recipiente de la reacción se bascula para retirar la escoria líquida que flota sobre el hierro y a continuación se añaden los elementos que se desean en la aleación.



▲ Vertido del arrabio.

TABLA 24.3 Reacciones de los procesos de fabricación de acero

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$$
$$2\,FeO + Si \longrightarrow 2\,Fe + SiO_2$$
$$FeO + Mn \longrightarrow Fe + MnO$$
$$FeO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{FeSiO_3}$$
$$MnO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{MnSiO_3}$$
$$4\,P + 5\,O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$
$$6\,CaO + P_4O_{10} \longrightarrow \underset{\text{escoria}}{2\,Ca_3(PO_4)_2}$$



▲ **FIGURA 24.9**
Horno de oxígeno básico

La fabricación de acero ha experimentado rápidos cambios tecnológicos. Se prevee la posibilidad de fabricar hierro y acero directamente a partir del mineral de hierro en un proceso de una sola etapa, proceso continuo, a temperaturas inferiores a los puntos de fusión de todos los materiales utilizados. En la *reducción directa del hierro*, se utilizan como agentes reductores el $CO(g)$ y $H_2(g)$ obtenidos en la reacción entre vapor de agua y gas natural. La viabilidad económica de este proceso depende de la disponibilidad de gas natural. Actualmente sólo se produce por reducción directa un pequeño porcentaje de la



Actividad sobre las variaciones periódicas en los metales de la primera serie de transición

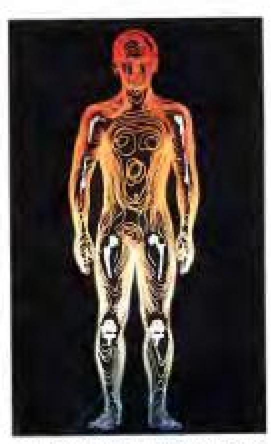
producción mundial de hierro, pero este proceso tiene una importancia creciente en la industria del hierro y del acero, especialmente en Oriente Medio y Sudamérica.

24.4 Elementos de la primera serie de transición, del escandio al manganeso

Las propiedades y aplicaciones de la primera serie de metales de transición son muy variadas e ilustran espectacularmente el comportamiento periódico, a pesar de las pequeñas variaciones observadas para algunas de las propiedades atómicas mostradas en la Tabla 24.1. La obtención, aplicaciones y reacciones de los compuestos de estos metales ilustran conceptos que ya hemos estudiado, incluyendo la variabilidad de los estados de oxidación.

Escandio

El escandio es un metal poco conocido, aunque no es especialmente poco abundante. El escandio constituye aproximadamente el 0,0025 por ciento de la corteza terrestre y es por ello más abundante que muchos metales más conocidos como el plomo, uranio, molibdeno, wolframio, antimonio, plata, mercurio y oro. Su principal mineral es la *thortveitita*, $Sc_2Si_2O_7$. Sin embargo, la mayor parte del escandio se obtiene de menas de uranio, de las que forma parte en sólo aproximadamente 0,01 por ciento en masa. El escandio no tiene muchas aplicaciones y su producción se expresa en gramos o kilogramos, en vez de toneladas. Una aplicación son las lámparas de alta intensidad. El metal puro se suele preparar por electrólisis de una mezcla fundida de $ScCl_3$ y otros cloruros.



▲ Representación generada por ordenador de los implantes de titanio en articulaciones de hombros, codos, cadera y rodillas.

Debido a su configuración electrónica de gas noble, el ion Sc^{3+} no tiene las propiedades características de los iones de los metales de transición. Por ejemplo, el ion es incoloro y diamagnético, lo mismo que la mayor parte de sus sales. En su comportamiento químico, el ion Sc^{3+} se parece más al ion Al^{3+}, como en la hidrólisis de $[Sc(H_2O)_6]^{3+}(aq)$ para dar disoluciones ácidas y en la formación del hidróxido anfótero gelatinoso, $Sc(OH)_3$.

Titanio

El titanio es el noveno elemento más abundante y constituye el 0,6 por ciento de la corteza terrestre sólida. El metal es apreciado por su baja densidad, gran fortaleza y resistencia a la corrosión. Las primeras dos propiedades son el motivo de su utilización en la industria aereoespacial y la tercera, de su utilización en la industria química, en tuberías, piezas de bombas y vasijas de reacción. El titanio también se utiliza en implantes dentales y otros implantes óseos. El metal proporciona un soporte fuerte y los huesos se unen al implante de titanio, haciéndole parte del cuerpo.

Varios compuestos del titanio tienen una importancia comercial especial. El *tetracloruro de titanio*, $TiCl_4$, es la materia prima para obtener otros compuestos de Ti y tiene un papel primordial en la metalurgia del titanio. El $TiCl_4$ también se utiliza en catalizadores para producir plásticos. El método habitual de obtención de $TiCl_4$ incluye la reacción del rutilo (TiO_2), que se encuentra en la naturaleza, con carbono y $Cl_2(g)$ [reacción (24.7)].



▲ El $TiO_2(s)$, de color blanco, es el pigmento más utilizado en pinturas; mezclado con otros componentes proporciona el color deseado.

El $TiCl_4$ es un líquido incoloro pf −24 °C; pe 136 °C). En el estado de oxidación +4 están implicados en la formación del enlace todos los electrones de valencia de los átomos de Ti. En este estado de oxidación el Ti se parece mucho a los elementos del Grupo 14, algunas propiedades y la forma molecular tetraédrica son semejantes a las del CCl_4 y $SiCl_4$. Hay un tipo de granadas lacrimógenas basadas en la hidrólisis del $TiCl_4$, llevada a cabo en aire húmedo, en las que el $TiO_2(s)$ es el humo.

$$TiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow TiO_2(s) + 4\,HCl(g)$$

El $SiCl_4$ también produce humos en el aire húmedo, según una reacción similar.

El TiO_2, *dióxido de titanio*, tiene un color blanco brillante y es opaco, inerte y no tóxico. Debido a estas propiedades y su relativo bajo coste, es el pigmento blanco más utilizado para pinturas en la actualidad. El TiO_2 ha desplazado al carbonato básico de plomo, denominado albayalde, que es tóxico. El TiO_2 también se utiliza para blanquear el papel y en vidrios, cerámicas, recubrimientos de suelos y cosméticos.

Para obtener el TiO_2 destinado a estas y otras aplicaciones se pasa una mezcla gaseosa de $TiCl_4$ y O_2 a través de un tubo de sílice a aproximadamente 700 °C.

$$TiCl_4(g) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} TiO_2(s) + 2\,Cl_2(g)$$

Vanadio

El vanadio es un elemento bastante abundante (0,02 por ciento de la corteza terrestre) que se encuentra en docenas de menas. Sus menas principales como la *vanadinita*, $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, son bastante complejas. La metalurgia del vanadio no es sencilla, pero puede obtenerse vanadio de gran pureza (99,99 por ciento). Sin embargo, para una mayoría de aplicaciones, el V se obtiene en forma de una aleación vanadio-hierro, el *ferrovanadio*, que contiene del 35 al 95 por ciento de V. Alrededor del 80 por ciento del vanadio obtenido se utiliza en la producción de acero. Los aceros con vanadio se emplean en aplicaciones que requieren resistencia y fortaleza, como en muelles y máquinas herramienta de gran velocidad.



▲ **FIGURA 24.10**
Especies del vanadio en disolución
La disolución amarilla tiene vanadio como VO_2^+, en el estado de oxidación +5. En la disolución azul está como VO^{2+}, estado de oxidación +4. La disolución verde contiene V^{3+} y la disolución violeta V^{2+}.

El compuesto más importante del vanadio es el pentóxido, V_2O_5, utilizado principalmente como catalizador, como en la conversión del $SO_2(g)$ a $SO_3(g)$ en el método de contacto para la obtención de ácido sulfúrico. La actividad del V_2O_5 como catalizador de oxidación puede estar relacionada con su pérdida reversible de oxígeno, que tiene lugar de 700 a 1100 °C.

El vanadio presenta en sus compuestos gran variedad de estados de oxidación, formando en cada uno de ellos un óxido o ion. Las disoluciones acuosas de los iones presentan colores característicos (Figura 24.10). Las propiedades ácido-base de los óxidos de vanadio están de acuerdo con los factores ya comentados: si el átomo metálico central está en un estado de oxidación bajo, el óxido actúa como una base; en los estados de oxidación más altos del átomo central las propiedades ácidas adquieren importancia. Los óxidos de vanadio con el V en los estados de oxidación +2 y +3 son básicos, mientras que aquellos con V en los estados de oxidación +4 y +5 son anfóteros.

La mayor parte de los compuestos del vanadio en su estado de oxidación más alto (+5) son buenos agentes oxidantes. En el estado de oxidación +2, el vanadio (como V^{2+}) es un buen agente reductor. Las relaciones de oxidación-reducción entre las especies iónicas representadas en la Figura 24.10 se resumen en la Tabla 24.4.

TABLA 24.4 Estados de oxidación (EO) del vanadio en medio ácido

Cambio del EO	Semirreacción de reducción	$E°$
$+5 \longrightarrow +4$:	$\underset{\text{(amarillo)}}{VO_2^+(aq)} + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow \underset{\text{(azul)}}{VO^{2+}(aq)} + H_2O$	1,000 V
$+4 \longrightarrow +3$:	$VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow \underset{\text{(verde)}}{V^{3+}(aq)} + H_2O$	0,337 V
$+3 \longrightarrow +2$:	$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \underset{\text{(violeta)}}{V^{2+}(aq)}$	−0,255 V
$+2 \longrightarrow 0$:	$V^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow V(s)$	−1,13 V

EJEMPLO 24.2

Predicción de una reacción de oxidación-reducción a partir de los datos de potenciales de electrodo. ¿Puede utilizarse el $MnO_4^-(aq)$ para oxidar el $VO^{2+}(aq)$ a $VO_2^+(aq)$ en condiciones estándar y medio ácido? En caso afirmativo, escriba una ecuación ajustada para la reacción redox.

Solución

Empezamos escribiendo las dos semiecuaciones, una para la reducción del MnO_4^- a Mn^{2+}; y la otra para la oxidación del VO^{2+} a VO_2^+, ambas en medio ácido. Uno de los valores de $E°$ está en la Tabla 24.4 y el otro en la Tabla 21.1. Combinamos los valores de $E°$ para obtener $E°_{cel}$.

Reducción: $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

Oxidación: $5(VO^{2+} + H_2O \longrightarrow VO_2^+ + 2 H^+ + e^-)$

Global: $5 VO^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 5 VO_2^+(aq) + Mn^{2+}(aq) + 2 H^+(aq)$

$$E^\circ_{cel} = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1{,}51 \text{ V} - 1{,}000 \text{ V} = 0{,}51 \text{ V}$$

Como E°_{cel} es positivo, el MnO_4^- deberá oxidar al VO^{2+} a VO_2^+ en condiciones estándar y medio ácido.

Ejemplo práctico A: Utilice los datos de las Tablas 21.1 y 24.4 para determinar si el ácido nítrico puede oxidar al $V^{3+}(aq)$ a $VO^{2+}(aq)$ en condiciones estándar. En caso afirmativo escriba una ecuación ajustada para la reacción.

Ejemplo práctico B: Elija en la Tabla 21.1 un agente *reductor* que pueda utilizarse para reducir el VO^{2+} a V^{3+} en condiciones estándar y medio ácido. Considere que la reducción tiene lugar en dos etapas, $VO^{2+} \longrightarrow V^{3+} \longrightarrow V^{2+}$, y tenga en cuenta que el V^{2+} no debe reducirse a V(s).

Cromo

▶ La palabra *cromo* procede de la palabra griega *chroma* que significa color, un nombre adecuado dada la variedad de colores que presentan los compuestos del cromo.

Aunque sólo se encuentra en la corteza terrestre en 122 partes por millón (0,0122 por ciento), el cromo es uno de los metales más importantes en la industria. En la Sección 24.2 se examinó la obtención de ferrocromo a partir de *cromita*, $Fe(CrO_2)_2$. El metal cromo por sí sólo es duro y mantiene una superficie brillante gracias a la acción protectora de una capa de óxido invisible. Debido a su resistencia a la corrosión, el cromo se utiliza mucho para bañar otros metales.

El acero se croma utilizando una disolución acuosa de CrO_3 y H_2SO_4. El baño obtenido es fino y poroso y tiende a resquebrajarse a menos que primero se recubra el acero con cobre o níquel, que proporcionan el verdadero recubrimiento protector. A continuación se baña con cromo por motivos decorativos. La eficiencia del baño de cromo es limitada porque en la reducción de Cr(VI) a Cr(0) se producen sólo $\frac{1}{6}$ de Cr por mol de electrones. En otras palabras, los baños de cromo necesitan grandes cantidades de energía eléctrica comparados con otros baños metálicos.

El cromo, como el vanadio, presenta gran variedad de estados de oxidación (EO) en disolución acuosa, cada uno de ellos con un color distinto.

▶ Los colores también pueden depender de otras especies presentes en la disolución. Por ejemplo, si el valor de $[Cl^-]$ es grande, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ se convierte en $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ y el color cambia de violeta a verde.

EO + 2: $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, azul

EO + 3: (medio ácido) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, violeta (medio básico) $[Cr(OH)_4]^-$, verde

EO + 6: (medio ácido) $Cr_2O_7^{2-}$, naranja (medio básico) CrO_4^{2-}, amarillo



▶ Piezas cromadas del motor de una motocicleta.

Los óxidos e hidróxidos de cromo siguen los principios generales del comportamiento ácido-base. El CrO es básico, el Cr_2O_3 es anfótero y el CrO_3 es ácido.

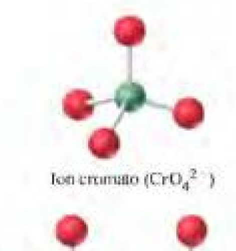
El cromo puro reacciona con HCl(aq) o H_2SO_4(aq) diluidos obteniéndose Cr^{2+}(aq). El ácido nítrico y otros agentes oxidantes alteran la superficie del metal (quizás por formación de un recubrimiento de óxido) y hacen al metal resistente a la acción de otros reactivos, el metal se *pasiva*. Una fuente de compuestos de cromo preferible al metal puro son los cromatos de metales alcalinos, que contienen Cr(VI) y que pueden obtenerse del mineral cromita por reacciones como

$$4\,Fe(CrO_2)_2 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe_2O_3 + 8\,Na_2CrO_4 + 8\,CO_2(g) \quad (24.16)$$

El *cromato de sodio*, Na_2CrO_4, obtenido en esta reacción es la base de muchos compuestos de cromo importantes en la industria.

El estado de oxidación Cr(VI) también se presenta en el óxido rojo, CrO_3. Como cabe esperar, este óxido se disuelve en agua, produciendo una disolución muy ácida. Sin embargo, el producto de la reacción no es el ácido crómico, H_2CrO_4, que nunca ha sido aislado en estado puro. En su lugar, la reacción observada es

$$2\,CrO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \quad (24.17)$$



Ion cromato (CrO_4^{2-})

Ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)

Es posible cristalizar una sal *dicromato* a partir de una disolución acuosa de CrO_3. Si la disolución se hace básica, el color cambia de naranja a amarillo. En disolución básica, sólo pueden cristalizarse sales *cromato*. Así, el que una disolución contenga Cr(VI) como $Cr_2O_7^{2-}$ o CrO_4^{2-} o una mezcla de ambos depende del pH. Las ecuaciones pertinentes son las siguientes.

$$2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l) \quad (24.18)$$

$$K_c = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2} = 3{,}2 \times 10^{14} \quad (24.19)$$

El principio de Le Châtelier predice que la reacción directa del equilibrio (24.18) está favorecida en medio ácido y la especie con Cr(VI) que predomina es $Cr_2O_7^{2-}$. En medio básico, se eliminan los iones H^+ y está favorecida la reacción inversa, formándose CrO_4^{2-} como especie principal. Es necesario controlar cuidadosamente el pH cuando se utiliza $Cr_2O_7^{2-}$ como agente oxidante o CrO_4^{2-} como agente precipitante. Además la Ecuación (24.19) puede utilizarse para calcular las cantidades relativas de los dos iones en función de $[H^+]$.

El ion cromato puede utilizarse en medio básico para precipitar cromatos de metales como $BaCrO_4$(s) y $PbCrO_4$(s), pero no es un buen agente oxidante; no se reduce fácilmente.

$$CrO_4^{2-}(aq) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow [Cr(OH)_4]^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \qquad E° = -0{,}13\ V$$

Los dicromatos no son buenos agentes de precipitación, pero son excelentes agentes oxidantes y se utilizan en muchos procesos industriales. Por ejemplo, en el proceso de curtido con cromo se sumergen las pieles en $Na_2Cr_2O_7$(aq), que se reduce mediante SO_2(g) al sulfato básico de cromo, $Cr(OH)SO_4$, que es soluble. El colágeno, una proteína de las pieles, reacciona formándose un complejo de cromo insoluble. Las pieles se transforman en *cuero*, un material fuerte, adaptable y resistente al ataque biológico.

Los dicromatos se reducen fácilmente a Cr_2O_3. En el caso del dicromato de amonio, simplemente calentando el compuesto se obtiene Cr_2O_3, en una espectacular reacción (Figura 24.11).

Los compuestos de cromo(II) pueden obtenerse por reducción de compuestos de Cr(III) con zinc en medio ácido o por electrólisis con un cátodo de plomo. La característica principal de los compuestos de Cr(II) es su capacidad reductora.

$$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq) \qquad E° = -0{,}424\ V$$





▲ **FIGURA 24.11 Descomposición del $(NH_4)_2Cr_2O_7$**
El dicromato de amonio (izquierda) contiene un agente oxidante, $Cr_2O_7^{2-}$, y un agente reductor, NH_4^+. Los productos de la reacción entre estos dos iones son $Cr_2O_3(s)$ (derecha), $N_2(g)$ y $H_2O(g)$. También se desprende mucha luz y calor (centro).




▶ **FIGURA 24.12**
Relación entre el Cr^{2+} y el Cr^{3+}
La disolución azul de la izquierda se prepara disolviendo el metal cromo en HCl(aq) y contiene $Cr^{2+}(aq)$. Al cabo de unos minutos, el oxígeno atmosférico oxida al $Cr^{2+}(aq)$ a $Cr^{3+}(aq)$ (disolución verde de la derecha). El color verde se debe al ion complejo $[CrCl_2(H_2O)_4]^+(aq)$.

Es decir, la oxidación de $Cr^{2+}(aq)$ tiene lugar con gran facilidad. De hecho, las disoluciones de Cr(II) pueden utilizarse para eliminar trazas de $O_2(g)$ en gases, por medio de la siguiente reacción, ilustrada en la Figura 24.12.

$$4\,Cr^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Cr^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{cel} = +1{,}653\ V$$

El Cr puro puede obtenerse en cantidades pequeñas reduciendo el Cr_2O_3 con Al en una reacción similar a la reacción de la termita.

$$Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l) \qquad (24.20)$$

Manganeso

El manganeso es un elemento bastante abundante que constituye aproximadamente el 1 por ciento de la corteza terrestre. Su mineral principal es la *pirolusita*, MnO_2. Como el V

y Cr, el Mn tiene su aplicación más importante en la producción de acero, generalmente en la aleación hierro-manganeso denominada *ferromanganeso*. El ferromanganeso se obtiene reduciendo una mezcla de los minerales pirolusita y hematites con carbono.

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5\,C \xrightarrow{\Delta} \underbrace{Mn + 2\,Fe}_{\text{ferromanganeso}} + 5\,CO$$

El Mn participa en la purificación del hierro al reaccionar con el azufre y el oxígeno, eliminándolos por formación de escorias. Además el Mn aumenta la dureza del acero. El acero que contiene proporciones altas de Mn es muy fuerte y resistente al uso en aplicaciones tales como railes de ferrocarril, palas excavadoras y aplanadoras.

La configuración electrónica del Mn es $[Ar]3d^54s^2$. Utilizando primero los dos electrones $4s$ y después, de modo consecutivo, sus cinco electrones desapareados $3d$, el manganeso presenta todos los estados de oxidación comprendidos de +2 a +7. Las reacciones más importantes de los compuestos de manganeso son las reacciones de oxidación-reducción. La Figura 24.13 muestra los diagramas de potenciales de electrodo estándar. Estos diagramas ayudan a entender las siguientes observaciones.

- El $Mn^{3+}(aq)$ es inestable, es decir, la dismutación es espontánea.

$$2\,Mn^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}54\text{ V} \qquad (24.21)$$

- El ion manganato, MnO_4^{2-} también es inestable en medio ácido; su dismutación es espontánea.

$$3\,MnO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{cel} = 1{,}70\text{ V} \qquad (24.22)$$

- Si $[OH^-]$ tiene un valor suficientemente alto, puede invertirse la siguiente reacción; por tanto, el ion manganato puede mantenerse como especie estable en un medio muy básico.

$$3\,MnO_4^{2-}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,MnO_4^- + 4\,OH^-(aq) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}04\text{ V} \qquad (24.23)$$

El dióxido de manganeso se utiliza por sí mismo en pilas secas, en vidrios y barnices cerámicos y como catalizador, además es la fuente principal de compuestos de manganeso.

Medio ácido ($[H^+] = 1$ M):

+7		+6		+4		+3		+2		0
MnO_4^- (violeta)	0,56 V	MnO_4^{2-} (verde)	2,27 V	MnO_2 (negro)	0,95 V	Mn^{3+} (rojo)	1,49 V	Mn^{2+} (rosa pálido)	−1,18 V	Mn

MnO_4^- → MnO_2: 1,70 V; MnO_2 → Mn^{2+}: 1,23 V

Medio básico ($[OH^-] = 1$ M):

+7		+6		+5		+4		+3		+2		0
MnO_4^- (violeta)	0,56 V	MnO_4^{2-} (verde)	0,27 V	MnO_4^{3-} (azul)	0,96 V	MnO_2 (negro)	−0,2 V	$Mn(OH)_3$ (marrón)	0,15 V	$Mn(OH)_2$ (rosa)	−1,55 V	Mn

MnO_4^{2-} → MnO_2: 0,62 V; MnO_2 → $Mn(OH)_2$: −0,04 V

▲ **FIGURA 24.13 Diagramas de potenciales estándar de electrodo para el manganeso**

Cuando se calienta MnO_2 en presencia de una base y un agente oxidante, se produce una sal manganato.

$$3\ MnO_2 + 6\ KOH + KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 3\ K_2MnO_4 + KCl + 3\ H_2O(g)$$

El K_2MnO_4 se extrae con agua de la masa fundida y puede oxidarse a $KMnO_4$, *permanganato de potasio* (con Cl_2 como agente oxidante, por ejemplo). El permanganato de potasio, $KMnO_4$, es un agente oxidante importante en el laboratorio. Para análisis químicos se le utiliza generalmente en medio ácido, en el que se reduce a Mn^{2+}(aq). En el análisis del hierro con MnO_4^-, se prepara una muestra de Fe^{2+} disolviendo el hierro con un ácido y reduciendo todo el Fe^{3+} a Fe^{2+}. A continuación la muestra se valora con MnO_4^-(aq).

$$5\ Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 5\ Fe^{3+}(aq) + Mn^{2+}(aq) + 4\ H_2O \qquad (24.24)$$

El Mn^{2+}(aq) tiene un color rosa pálido apenas visible. El MnO_4^- (aq) tiene un color violeta intenso. En el punto final de la reacción de valoración (24.24), la disolución adquiere un color violeta suave permanente con justo una gota en exceso de MnO_4^-(aq) (recuerde la Figura 5.11). El MnO_4^- (aq) es menos adecuado para valoraciones en disoluciones alcalinas porque el producto de reducción, MnO_2(s), pardo e insoluble, no permite ver bien el punto final.

24.5 Tríada del hierro: hierro, cobalto y níquel

La *tríada del hierro* está formada por los elementos de transición: hierro, cobalto y níquel. El hierro con una producción mundial anual de más de 500 millones de toneladas es el metal más importante de la civilización moderna. Está distribuido por toda la corteza terrestre con una abundancia del 4,7 por ciento. La principal aplicación comercial del hierro es la obtención de acero (*véase* la Sección 24.3).



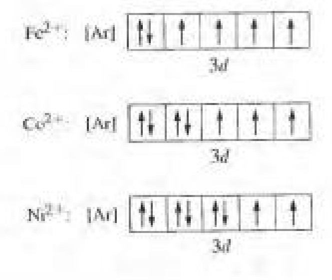
▲ Imanes de cobalto-samario utilizados en motores de gran rendimiento.

El cobalto es uno de los metales menos abundantes. Sólo alcanza el 0,0020 por ciento de la corteza terrestre, pero aparece en menas o depósitos lo suficientemente concentrados para que su producción anual sea de millones de kilos. El cobalto se utiliza principalmente en aleaciones con otros metales. El cobalto es ferromagnético como el hierro. Una aleación de cobalto, Co_5Sm, constituye un imán permanente especialmente fuerte y ligero de peso. Los imanes de esta aleación, debido a la intensidad de su campo magnético, se utilizan en la fabricación de dispositivos electrónicos miniatura.

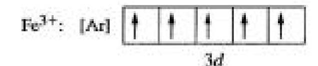
El níquel ocupa la posición vigésimo cuarta por su abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Sus menas principales son sulfuros, óxidos, silicatos y arseniuros. En Canadá hay depósitos especialmente grandes. De las 140.000 toneladas de níquel consumidas anualmente en los Estados Unidos, aproximadamente el 80 por ciento se destina a obtener aleaciones. Otro 15 por ciento se utiliza en depósitos electrolíticos y el resto es para aplicaciones diversas (por ejemplo, catalizadores).

Estados de oxidación

En la tríada del hierro hay variabilidad en el estado de oxidación, aunque en menor grado que para el vanadio, cromo y manganeso. El estado de oxidación +2 es frecuente para los tres metales.



El estado de oxidación más estable para el cobalto y el níquel es +2, pero para el hierro el más estable es +3.



La configuración electrónica Fe^{3+} con una subcapa *d* semillena con todos sus electrones desapareados tiene una estabilidad especial. Como puede verse en los diagramas de orbitales de Co^{2+} y Ni^{2+}, ninguno de ellos puede perder un electrón y tener una subcapa 3*d* semillena. El Co^{3+} y Ni^{3+} no se forman fácilmente. Para ilustrar el contraste entre el Fe^{3+}, por un lado, y el Co^{3+} y Ni^{3+}, por otro, tenga en cuenta las siguientes observaciones:

- El $Fe^{2+}(aq)$ es oxidado espontáneamente a $Fe^{3+}(aq)$ por el $O_2(g)$ a 1 atm en una disolución con $[H^+] = 1$ M.

  $$4\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{cel} = 0{,}44\text{ V} \qquad (24.25)$$

  Esta reacción sigue siendo espontánea incluso con presiones parciales del O_2 inferiores y en medios menos ácidos.
- Para la semirreacción $Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$, $E^\circ = 1{,}82$ V. La reducción del $Co^{3+}(aq)$ a $Co^{2+}(aq)$ es espontánea; consecuentemente, la oxidación del $Co^{2+}(aq)$ a Co^{3+} no tiene lugar fácilmente. Sin embargo, como se indica en el Capítulo 25, el estado de oxidación +3 puede alcanzarse cuando el Co^{3+} es el ion metálico central en iones complejos muy estables.
- Los compuestos de níquel(III) se utilizan en baterías. Por ejemplo, en la batería níquel-cadmio (NiCad) la semirreacción catódica es $NiO(OH) + H^+ + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2$. La facilidad con que se produce esta reducción hace que, al combinarse con la semirreacción de oxidación $Cd(s) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$, se obtenga una célula con un voltaje de aproximadamente 1,5 V.

Reacciones de los elementos de la tríada del hierro

Las reacciones de los elementos de la tríada del hierro son muchas y muy variadas. Los metales son más activos que el oxígeno y liberan $H_2(g)$ en medio ácido. Los iones hidratados tiene colores característicos: el Co^{2+} y Ni^{2+} son rojo y verde, respectivamente. En disolución acuosa, el Fe^{2+} es verde pálido y el Fe^{3+} completamente hidratado es violeta. Sin embargo, en general, el color de las disoluciones de $Fe^{3+}(aq)$ va del amarillo al pardo. Este color se debe probablemente a la presencia de la especie formada en la hidrólisis del $Fe^{3+}(aq)$. La hidrólisis del $Fe^{3+}(aq)$, al igual que la del $Al^{3+}(aq)$ descrita en la Sección 17.9, se produce en medio ácido.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [FeOH(H_2O)_5]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq) \qquad K_a = 8{,}9 \times 10^{-4} \qquad (24.26)$$

En la Tabla 24.5 se describen algunas reacciones que se utilizan para identificar y diferenciar el $Fe^{2+}(aq)$ y el $Fe^{3+}(aq)$.

▶ El precipitado azul que prueba la presencia del $Fe^{2+}(aq)$ procedente de la corrosión de los clavos de la Figura 21.19 se denomina azul de Turnbull.

TABLA 24.5 Ensayos cualitativos de los iones $Fe^{2+}(aq)$ y $Fe^{3+}(aq)$

Reactivo	$Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{3+}(aq)$
NaOH(aq)	Precipitado verde	Precipitado pardo rojizo
$K_4[Fe(CN)_6]$	Precipitado blanco, que se vuelve azul rápidamente	Precipitado de azul de Prusia
$K_3[Fe(CN)_6]$	Precipitado de azul de Turnbull	Color pardo rojizo, sin precipitado
KSCN	Incoloro	Rojo sangre

Un conjunto interesante de reacciones es las de los complejos del hierro $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Esto iones se suelen denominar *ferrocianuro y ferricianuro*, respectivamente. Cuando se trata al Fe^{3+}(aq) con ferrocianuro de potasio se obtiene un precipitado azul oscuro denominado *azul de Prusia*, $K_4[Fe(CN)_6]$(aq), mientras que cuando se trata al Fe^{2+}(aq) con ferricianuro de potasio se obtiene un precipitado similar, denominado *azul de Turnbull*, $K_3[Fe(CN)_6]$(aq). Estos precipitados, junto con otros similares, reciben el nombre comercial de *azul de hierro*. El azul de hierro se utiliza como pigmento en pinturas, tintas, azuletes, colores artísticos, cosméticos (sombra de ojos) y papel heliográfico. Otro ensayo sensible para el Fe^{3+}(aq) es la formación del ion complejo de color rojo sangre con el ion tiocianato, SCN^-(aq).

▶ En el Capítulo 25 se estudian los nombres sistemáticos de los iones ferrocianuro y ferricianuro, hexacianoferrato(II) y hexacianoferrato(III), respectivamente.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^-(aq) \longrightarrow [FeSCN(H_2O)_5]^{2+} + H_2O(l)$$

Con raras excepciones, los metales de transición forman compuestos con el monóxido de carbono (CO), denominados carbonilos metálicos. Los carbonilos metálicos simples mostrados en la Tabla 24.6 se caracterizan por:

- Cada molécula de CO aporta un par electrónico a un orbital vacío del átomo metálico.
- Todos los electrones están apareados (la mayor parte de los carbonilos metálicos son diamagnéticos).
- El átomo metálico adquiere la configuración electrónica el gas noble Kr.

TABLA 24.6 Tres carbonilos metálicos

	Número de e^-		
	Del metal	**Del CO**	**Total**
$Cr(CO)_6$	24	12	36
$Fe(CO)_5$	26	10	36
$Ni(CO)_4$	28	8	36

Las estructuras de los carbonilos metálicos simples mostradas en la Figura 24.14 son las que predice la teoría RPECV y se basan en un número de pares de electrones igual al número de moléculas de CO.

Los carbonilos metálicos pueden obtenerse de varias maneras. El níquel se combina con el CO(g) a temperaturas y presiones ordinarias según una reacción reversible.

▶ En la metalurgia del níquel, (proceso Mond), se pasa CO(g) a través de una mezcla de óxidos metálicos. El níquel se extrae en forma de $Ni(CO)_4$(g), mientras que los otros óxidos se reducen a metales.

$$Ni(s) + 4\,CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(l)$$

En el caso del hierro hay que utilizar temperaturas (200 °C) y presiones de CO (100 atm) más altas.

$$Fe(s) + 5\,CO(g) \rightleftharpoons Fe(CO)_5(g)$$

En otros casos se obtiene el carbonilo reduciendo un compuesto metálico en presencia de CO(g).

El envenenamiento con monóxido de carbono se debe a una reacción similar a la de formación de un carbonilo. Las moléculas de CO se coordinan con los átomos de Fe de la hemoglobina desplazando a las moléculas de O_2(g) que habitualmente transporta esta sustancia. Los carbonilos metálicos son también muy venenosos por sí mismos.

24.6 Grupo 11. Cobre, plata y oro

A través de los siglos, el Cu, Ag y Au han sido los metales favoritos para acuñar monedas por ser tan duraderos y resistentes a la corrosión. Los datos de la Tabla 24.7 nos ayu-



▲ **FIGURA 24.14**
Estructuras de algunos carbonilos simples

TABLA 24.7 Propiedades del cobre, la plata y el oro

	Cu	Ag	Au
Configuración electrónica	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Radio metálico, pm	128	144	144
Primera energía ioniz, kJ/mol	745	731	890
Potencial de electrodo, V			
$M^+(aq) + e^- \longrightarrow M(s)$	+0,520	+0,800	+1,83
$M^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow M(s)$	+0,340	+1,39	—
$M^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow M(s)$	—	—	+1,52
Estados de oxidación[a]	+1, +2	+1, +2	+1, +3

[a] Los estados de oxidación más frecuentes se muestran en rojo.

dan a comprender los motivos. Los iones metálicos se reducen fácilmente a los metales libres, lo que significa que los metales son difíciles de oxidar.

En la tabla periódica de Mendeleev, los metales alcalinos (Grupo 1) y los metales utilizados en monedas (Grupo 11) aparecen juntos en el Grupo I. Sin embargo, la única semejanza entre los dos grupos es tener un único electrón *s* en las capas de valencia de sus átomos. Las diferencias entre los metales de los Grupos 1 y 11 son más importantes. Por ejemplo, las primeras energías de ionización de los metales del Grupo 11 son mucho mayores que las de los metales del Grupo 1 y los potenciales estándar de reducción, E°, son positivos para los metales del Grupo 11 y negativos para los metales del Grupo 1.

Como los elementos de transición que les preceden en la tabla periódica, los metales del Grupo 11 pueden utilizar los electrones *d* en enlaces químicos. Así estos metales son capaces de existir en diferentes estados de oxidación, de presentar paramagnetismo y compuestos coloreados y de formar iones complejos. También poseen en alto grado algunas de las propiedades físicas características de los metales: maleabilidad, ductilidad y conductividades térmica y eléctrica excelentes.

Los metales de acuñar, cobre, plata y oro, también se emplean en joyería y artes decorativas. Por ejemplo, el oro es muy maleable y puede presentarse en forma de hojas finas y traslúcidas denominadas pan de oro. Los metales Cu, Ag y Au son apreciados en la industria electrónica por su capacidad para conducir la electricidad. La plata tiene la conductividad eléctrica más alta de todos los elementos puros, pero el cobre y oro se utilizan más frecuentemente como conductores eléctricos, el cobre porque es barato y el oro porque no se corroe fácilmente. La aplicación más importante del oro es en las reservas monetarias de las naciones de todo el mundo.

Los metales de acuñar son resistentes a la oxidación por el aire, aunque la plata experimenta reacciones con los compuestos de azufre del aire para producir Ag_2S. El cobre se corroe en aire húmedo produciéndose el carbonato básico de cobre, que es de color verde. Este es el color verde asociado con los tejados y canalones de cobre y las estatuas de bronce. (El bronce es una aleación de Cu y Sn.) Afortunadamente este producto de corrosión forma un fuerte recubrimiento adherente que protege al metal. La reacción de corrosión es compleja, pero puede resumirse como sigue:

$$2\,Cu + H_2O + CO_2 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{carbonato básico de cobre}}{Cu_2(OH)_2CO_3} \qquad (24.27)$$



▲ **Cable de cobre y pan de oro.**

Los metales del Grupo 11 no reaccionan con el HCl(aq), pero el Cu y Ag reaccionan con $H_2SO_4(aq)$ o $HNO_3(aq)$ concentrado. Los metales se oxidan a Cu^{2+} y Ag^+, respectivamente, y los productos de la reducción son $SO_2(g)$ en H_2SO_4 o bien NO(g) o $NO_2(g)$ en $HNO_3(aq)$.

El Au no reacciona con ninguno de estos dos ácidos, pero reacciona con el *agua regia* (1 parte de HNO_3 y 3 partes de HCl). El $HNO_3(aq)$ oxida al metal y el Cl^- del HCl(aq) hace que se forme el ion complejo estable $[AuCl_4]^-$.

$$Au(s) + 4\,H^+(aq) + NO_3^-(aq) + 4\,Cl^-(aq) \longrightarrow [AuCl_4]^-(aq) + 2\,H_2O(l) + NO(g) \qquad (24.28)$$

El Cu en cantidades de trazas es esencial para la vida, pero en cantidades grandes es tóxico, especialmente para las bacterias, algas y hongos. Entre los muchos compuestos del cobre utilizados como pesticidas están el acetato básico, carbonato, cloruro, hidróxido y sulfato. El compuesto de cobre más importante comercialmente es el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Además de sus aplicaciones en agricultura, el $CuSO_4$ se utiliza en baterías y depósitos electrolíticos, para preparar otras sales de cobre y en muchos procesos industriales.

El nitrato de plata es el principal compuesto de plata en el comercio y también es un reactivo importante en el laboratorio para la precipitación de aniones porque la mayor parte de ellos forman sales de plata insolubles. Estas reacciones de precipitación pueden utilizarse para determinaciones cuantitativas de aniones, ya sea gravimétricamente (pesando precipitados) o volumétricamente (por valoración). A partir del $AgNO_3$ se obtienen la mayor parte de los otros compuestos de Ag. Los compuestos de Ag se utilizan en depósitos electrolíticos, en la fabricación de baterías, en química médica, como catalizadores y en la siembra de nubes (AgI). Su aplicación más importante con diferencia (en su mayor parte como haluros de plata) es en fotografía (*véase* la Sección 25.10).


▲ Cubierta de oro de una antena espacial.

Los compuestos de oro se utilizan en depósitos electrolíticos, fotografía, química médica (como agentes antiinflamatorios para tratar casos graves de artritis reumatoide, por ejemplo) y en la fabricación de vidrios y cerámicas especiales (como el cristal de rubí).

24.7 Grupo 12. Zinc, cadmio y mercurio

Las propiedades de los elementos del Grupo 12 son las correspondientes a elementos con subcapas llenas, $(n-1)d^{10}ns^2$; algunas propiedades se resumen en la Tabla 24.8. Los bajos puntos de fusión y ebullición de los metales del Grupo 12 probablemente pueden atribuirse a un enlace metálico débil, en el que sólo participan los electrones ns^2. El mercurio es el único metal que existe como líquido a temperatura ambiente o inferior (aunque el galio líquido puede sobreenfriarse fácilmente hasta temperatura ambiente). El mercurio difiere del Zn y Cd en varios aspectos, además de su estado físico:

- El mercurio tiene poca tendencia a combinarse con el oxígeno. El óxido, HgO, es inestable térmicamente.
- Hay muy pocos compuestos de mercurio solubles en agua y la mayor parte no están hidratados.
- Muchos compuestos de mercurio son covalentes. Con la excepción del HgF_2, los haluros de mercurio sólo están un poco ionizados en disolución acuosa.
- El mercurio(I) forma un ion diatómico bastante frecuente con un enlace covalente metal-metal, Hg_2^{2+}.
- El mercurio no desplaza al $H_2(g)$ de $H^+(aq)$.

TABLA 24.8 Propiedades de los metales del Grupo 12

	Zn	Cd	Hg
Densidad, g/cm³	7,14	8,64	13,59 (líquido)
Punto de fusión, °C	419,6	320,9	−38,87
Punto de ebullición, °C	907	765	357
Configuración electrónica	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Radio atómico, pm	133	149	160
Energía de ionización, kJ/mol			
Primera	906	867	1006
Segunda	1733	1631	1809
Estado de oxidación principal	+2	+2	+1, +2
Potencial de electrodo $E°$, V			
$[M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M]$	−0,763	−0,403	+0,854
$[M_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2M]$	—	—	+0,796

Algunas de estas diferencias exhibidas por el mercurio pueden atribuirse probablemente al *efecto relativista* examinado en el Capítulo 10, apartado *Atención a ...* Como los electrones $6s$ alcanzan una velocidad que es una fracción significativa de la velocidad de la luz cuando se acercan a la gran carga positiva del núcleo del mercurio, su masa aumenta, como predice la teoría de la relatividad de Einstein, y el orbital $6s$ disminuye su tamaño. El mayor acercamiento al núcleo de los electrones $6s$ hace que experimenten una fuerza atractiva mayor que los electrones ns^2 del Zn y Cd. En consecuencia, la primera energía de ionización de Hg es mayor que las del Zn o Cd.

Aplicaciones de los metales del Grupo 12



▲ Cronómetro de latón construido por John Harrison para un barco del siglo XVIII.

Aproximadamente un tercio del zinc producido se emplea en recubrir el hierro para protegerlo de la corrosión (Sección 21.6). El producto resultante se denomina *hierro galvanizado*. Se consumen grandes cantidades de Zn en la fabricación de aleaciones. Por ejemplo, alrededor del 20 por ciento de la producción de Zn se utiliza en el *latón*, una aleación de cobre que tiene entre 20 y 45 por ciento de Zn y pequeñas cantidades de Sn, Pb y Fe. El latón es un buen conductor eléctrico y es resistente a la corrosión. El zinc también se utiliza en la fabricación de pilas secas, en imprentas (litografía), en la industria de la construcción (material para tejados) y como ánodo en la protección catódica contra la corrosión (Sección 21.6).

Aunque venenoso, el cadmio reemplaza al zinc como recubrimiento protector brillante del hierro en aplicaciones especiales. Se le utiliza en aleaciones para rodamientos, soldaduras de bajo punto de fusión, soldaduras de aluminio y como aditivo para proporcionar resistencia al cobre. Otra aplicación, basada en su capacidad de absorber neutrones es en barras de control y escudos protectores de reactores nucleares.

Las principales aplicaciones del mercurio se basan en sus propiedades de metal líquido y en su gran densidad. Se le utiliza en termómetros, barómetros, reguladores de presión de gases, relés e interruptores eléctricos y en electrodos como los empleados en la electrólisis de disoluciones acuosa de cloruro de sodio (proceso cloro-sosa, Sección 21.8). El vapor de mercurio se utiliza en tubos fluorescentes y en farolas. Las aleaciones de mercurio, denominadas **amalgamas**, pueden hacerse con la mayor parte de los metales y algunas tienen importancia comercial. Un empaste dental de plata es una amalgama de mercurio con una aleación que contiene aproximadamente 70 por ciento de Ag, 26 por ciento de Sn, 3 por ciento de Cu y 1 por ciento de Zn.

▶ El hierro es uno de los pocos metales que no forma una amalgama. El mercurio generalmente se almacena y transporta en recipientes de hierro.



Compuestos de los elementos del Grupo 12

La Tabla 24.9 muestra algunos compuestos importantes de los metales del Grupo 12 y sus aplicaciones. Entre los compuestos más importantes están los semiconductores ZnO, CdS y HgS, que son también los pigmentos blanco de zinc, amarillo de cadmio y bermellón (rojo), respectivamente, utilizados por artistas. Como todos los materiales semiconduc-

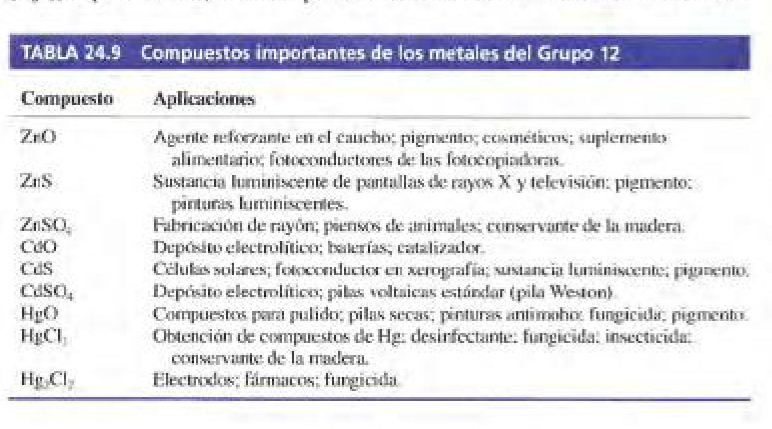


TABLA 24.9 Compuestos importantes de los metales del Grupo 12

Compuesto	Aplicaciones
ZnO	Agente reforzante en el caucho; pigmento; cosméticos; suplemento alimentario; fotoconductores de las fotocopiadoras.
ZnS	Sustancia luminiscente de pantallas de rayos X y televisión; pigmento; pinturas luminiscentes.
$ZnSO_4$	Fabricación de rayón; piensos de animales; conservante de la madera.
CdO	Depósito electrolítico; baterías; catalizador.
CdS	Células solares; fotoconductor en xerografía; sustancia luminiscente; pigmento.
$CdSO_4$	Depósito electrolítico; pilas voltaicas estándar (pila Weston).
HgO	Compuestos para pulido; pilas secas; pinturas antimoho; fungicida; pigmento.
$HgCl_2$	Obtención de compuestos de Hg; desinfectante; fungicida; insecticida; conservante de la madera.
Hg_2Cl_2	Electrodos; fármacos; fungicida.

tores, estos compuestos tienen una estructura electrónica consistente en una banda de valencia y una banda de conducción (*véase* la Sección 12.7). Cuando la luz interacciona con estos compuestos, los electrones de la banda de valencia pueden absorber fotones y pasar a estados excitados en la banda de conducción. La energía de la luz absorbida debe ser igual o mayor que la diferencia de energía entre las bandas, denominada *energía interbandas*. Los colores característicos de estos materiales dependen de las anchuras de las separaciones de bandas, como se explicó en la Sección 12.7.

Envenenamiento por mercurio y cadmio

La acumulación de mercurio en el cuerpo afecta al sistema nervioso y causa daños cerebrales. El sombrerero loco de *Alicia en el país de las maravillas* sufría una forma de envenenamiento por mercurio crónico, "la enfermedad del sombrerero". Esta enfermedad era bastante frecuente en el siglo XIX, porque utilizaban compuestos de mercurio para tratar las pieles, convirtiéndolas en fieltro para sombreros. Muchos de los sombrereros de aquella época trabajaban en talleres pequeños y calurosos y utilizaban estos compuestos sin tomar precauciones. Los sombrereros ingerían o inhalaban sin darse cuenta los compuestos tóxicos de mercurio mientras trabajaban.

Un mecanismo propuesto para el envenamiento con mercurio se basa en la gran afinidad del Hg hacia el azufre e incluye la interferencia con el funcionamiento de las enzimas que contienen azufre. Los compuestos orgánicos con mercurio son generalmente más venenosos que los inorgánicos o que el elemento por sí sólo. Un aspecto traicionero del envenenamiento con mercurio es que algunos microorganismos son capaces de transformar los compuestos de mercurio (II) en compuestos de metilmercurio (CH_3Hg^+) que se concentran entonces en las cadenas alimenticias de los peces y otras especies acuáticas. Una de las primeras manifestaciones del problema medioambiental planteado por el mercurio fue en Japón durante los años cincuenta. Entre los residentes en la costa de la bahía de Minamata hubo docenas de casos de envenenamiento con mercurio, incluidas 40 muertes. La pesca local, con un contenido en mercurio de hasta 20 ppm, era uno de los componentes principales de la dieta de los afectados. Se estableció que la fuente de contaminación era una planta química que arrojaba el mercurio utilizado a la bahía.

En estado libre, el mercurio es más venenoso como vapor. Se consideran nocivos los niveles de mercurio en el aire superiores a 0,05 mg Hg/m^3. Aunque el mercurio tiene una presión de vapor baja, la concentración de Hg en su vapor saturado excede mucho el límite indicado y los niveles de vapor de mercurio en las instalaciones en que se utiliza, plantas de electrólisis de disoluciones acuosas de cloruro de sodio (proceso cloro-sosa) y fábricas de termómetros y metalúrgicas, rebasan a veces este límite.

Aunque el zinc es un elemento esencial en cantidades de traza, el cadmio, que se le parece tanto, es un veneno. Una consecuencia del envenamiento con cadmio es una enfermedad del esqueleto muy dolorosa denominada enfermedad de "itai-itai kyo" (en japonés itai significa lamento). Esta enfermedad se descubrió en una zona de Japón donde se mezclaban vertidos de una mina de zinc con el agua utilizada para regar los arrozales. Se encontró envenenamiento por cadmio en las personas que comían el arroz. El envenenamiento con cadmio también puede causar daños en el hígado y riñones y enfermedades pulmonares. El mecanismo del envenenamiento con cadmio puede incluir la sustitución en algunas enzimas del Zn (un elemento esencial) por Cd (un veneno). La preocupación por el envenenamiento con cadmio ha aumentado al comprobarse que casi siempre se encuentra algo de cadmio acompañando al zinc y sus compuestos, materiales que tienen importantes aplicaciones comerciales.

24.8 Lantánidos

Los elementos comprendidos entre el cerio (Z = 58) y lutecio (Z = 71) son elementos de transición interna, sus configuraciones electrónicas corresponden al llenado de los orbitales 4*f*. Estos elementos, junto con el lantano (Z = 57), que se les parece mucho, son denominados de varias formas: *lantánidos*, *lantanoides* o *elementos de las tierras raras*. Los elementos de las tierras raras son "raros" sólo si se comparan con los metales alcalinotérreos (Grupo 2). Por

otra parte no son especialmente raros. El Ce, Nd y La, por ejemplo, son más abundantes que el plomo y el Tm es aproximadamente tan abundante como el iodo. Los lantánidos se encuentran principalmente como óxidos y hay depósitos minerales que les contienen en varios lugares. En la frontera entre California y Nevada hay depósitos grandes que están siendo explotados para obtener los óxidos de lantánidos utilizados como sustancias luminiscentes en monitores de ordenador y televisores. Los lantánidos también se utilizan en imanes. Por ejemplo, en motores de gran eficiencia se utilizan imanes de cobalto-samario (Co_5Sm).

Como las configuraciones electrónicas de los lantánidos se diferencian principalmente en los orbitales 4*f* y los electrones que ocupan estos orbitales tienen poca importancia en el enlace químico, los lantánidos son muy parecidos entre sí. Por ejemplo, los valores de $E°$ para el proceso de reducción $M^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow M(s)$ no cambian mucho de unos elementos a otros, estando comprendidos entre −2,38 V (La) y −1,99 V (Eu). Las diferencias existentes en las propiedades de los lantánidos se deben principalmente a la contracción lantánida estudiada en la Sección 24.1. Los radios de los iones M^{3+} ilustran muy bien esta contracción. Sus valores disminuyen regularmente de 1 a 2 pm aproximadamente por cada incremento unidad del número atómico, desde un radio de 106 pm para La^{3+} a 85 pm para Lu^{3+}.

Los lantánidos, que pueden representarse con el símbolo general *Ln*, son metales reactivos que liberan $H_2(g)$ del agua caliente y de los ácidos diluidos oxidándose a $Ln^{3+}(aq)$. Los lantánidos se combinan con el $O_2(g)$, azufre, halógenos, $N_2(g)$, $H_2(g)$ y carbono, de modo muy parecido a metales aproximadamente tan activos como los alcalinotérreos. Los metales puros pueden obtenerse por reducción electrolítica de Ln^{3+} en una sal fundida.

El estado de oxidación más frecuente de los lantánidos es +3. Alrededor de la mitad de los lantánidos pueden obtenerse también en el estado de oxidación +2 y la otra mitad en el estado +4. La estabilidad especial asociada a una configuración electrónica con orbitales *f* semillenos (f^7) puede explicar algunos de los estados de oxidación observados, pero la razón para la predominancia del estado de oxidación +3 no está tan clara. La mayor parte de los iones lantánidos son paramagnéticos y coloreados en disolución acuosa.

Los elementos lantánidos son muy difíciles de extraer de sus yacimientos naturales y de separar unos de otros. Todos los métodos para hacerlo se basan en el siguiente principio: las especies que son muy distintas frecuentemente pueden separarse por completo en un proceso de una sola etapa, como al separar $Ag^+(aq)$ y $Cu^{2+}(aq)$ añadiendo $Cl^-(aq)$ ya que el AgCl es insoluble. Las especies que son muy parecidas pueden, en el mejor de los casos, fraccionarse en un proceso de una sola etapa. Es decir, puede modificarse un poco la razón de las concentraciones de ambas especies. Conseguir una separación completa puede significar repetir la misma etapa básica cientos o incluso miles de veces. Para conseguir la separación de los lantánidos, se perfeccionaron al máximo los métodos de cristalización fraccionada, precipitación fraccionada, extracción con disolventes e intercambio iónico.

Resumen

Más de la mitad de los elementos son elementos de transición. Los elementos de transición son metales y la mayor parte son más reactivos que el hidrógeno. Los metales de transición tienden a presentar en sus compuestos varios estados de oxidación distintos y forman con facilidad iones complejos (estudiados en el Capítulo 25). Muchos de los metales de transición y de sus compuestos son paramagnéticos y algunos de los metales (Fe, Co y Ni) y sus aleaciones son también ferromagnéticos.

Dentro de un grupo de elementos del bloque *d*, los miembros de la segunda y tercera series de transición se parecen más entre sí que a los miembros de la primera serie de transición. Esta es una consecuencia del fenómeno conocido como contracción lantánida que tiene lugar en el sexto período.

La variedad de estados de oxidación posibles significa que los compuestos de los metales de transición suelen experimentar reacciones de oxidación-reducción. Dos tipos de agentes oxidantes habituales son los dicromatos y permanganatos. En disolución acuosa el ion dicromato está en equilibrio con el ion cromato. Aunque el ion cromato no es un agente oxidante especialmente bueno, es un buen agente precipitante para muchos iones metálicos. La mayor parte de los óxidos e hidróxidos de los metales de transición son básicos si el metal está en uno de sus estado de oxidación más bajos. En los estados de oxidación altos, algunos óxidos e hidróxidos de los metales de transición son anfóteros y en los estado de oxidación más altos posibles algunos compuestos son ácidos (como el CrO_3, por ejemplo).

Algunos de los metales más utilizados son metales de transición. Unos, como el titanio y el hierro, tienen buena resistencia estructural. Otros, como el cobre y la plata, son conductores excelentes y algunos, como el oro, son muy maleables. En este capítulo se presentan métodos de metalurgia extractiva generales y especializados, y se dedica especial atención a las metalurgias del hierro y el acero, y a las de zinc, cobre y titanio.

Atención a... Superconductores de temperatura alta



▲ El pequeño imán induce una corriente eléctrica en el superconductor situado bajo él. Otro campo magnético asociado a esta corriente se opone al campo del imán pequeño que resulta repelido. El imán permanece suspendido sobre el semiconductor mientras circula la corriente y la corriente continua mientras se mantiene el superconductor a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K).



Modelo de superconductor 1-2-3

Los trenes que levitan por magnetismo, las imágenes de resonancia magnética para diagnosis médica y los aceleradores de partículas utilizados en la física de altas energías, tienen en común que todos ellos requieren grandes campos magnéticos generados por electroimanes superconductores. Los superconductores no ofrecen resistencia a la corriente eléctrica. La electricidad se conduce sin pérdida de energía.

Todos los metales se convierten en superconductores si se enfrían hasta cerca del cero absoluto. Varios metales y aleaciones son superconductores incluso a las temperaturas relativamente altas de 10-15 K. Para mantener un superconductor a estas temperaturas tan bajas, se necesita helio líquido como refrigerante (pe: 4 K).

Hacia la mitad de la década de los ochenta, se encontró que materiales formados por lantano, estroncio, cobre y oxígeno se hacían superconductores cuando la temperatura se reducía hasta 30 K. Esta era una temperatura mucho más alta para la superconductividad que la que previamente se había alcanzado. ¡Más sorprendente todavía es que estos nuevos materiales no eran metales sino materiales *cerámicos*! En poco tiempo se descubrieron otros tipos de superconductores cerámicos.

Uno de estos nuevos tipos era especialmente fácil de obtener. Cuando se calienta en corriente de $O_2(g)$ una mezcla estequiométrica de óxido de itrio(Y_2O_3), carbonato de bario ($BaCO_3$) y óxido de cobre(II) (CuO), se produce un material

Ejemplo de recapitulación

Aunque hay varios compuestos de cobre(I) poco solubles (por ejemplo el CuCN) que pueden existir en contacto con agua, no es posible preparar una disolución con una concentración alta del ion Cu^+.

Demuestre que el ion $Cu^+(aq)$ se dismuta en $Cu^{2+}(aq)$ y Cu(s), y explique por qué *no* puede mantenerse en disolución acuosa un valor alto de $[Cu^+]$.

1. *Describa la reacción de dismutación mediante semiecuaciones y una ecuación neta.*

Reducción: $Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$

Oxidación: $Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + e^-$

Global: $2\,Cu^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$

2. *Obtenga E°_{cel} para la reacción de dismutación.* En el Apéndice D puede encontrar los valores de E° para los pares $Cu^+/Cu(s)$ y Cu^{2+}/Cu^+. Por tanto,

$$E^\circ_{cel} = E^\circ(\text{reducción}) - E^\circ(\text{oxidación}) = E^\circ_{Cu^+/Cu(s)} - E^\circ_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}520\text{ V} - 0{,}159\text{ V} = 0{,}361\text{ V}$$

3. *Obtenga un valor de K_c para la reacción de dismutación.* Se necesita la Ecuación (21.17): $E^\circ_{cel} = (0{,}0257\text{ V}/n) \times \ln K_c$, donde $n = 1$.

$$\ln K_c = \frac{n \times E^\circ_{cel}}{0{,}0257\text{ V}} = \frac{1 \times 0{,}361\text{ V}}{0{,}0257\text{ V}} = 14{,}0$$

$$K_c = e^{14{,}0} = 1{,}2 \times 10^6$$

4. *Interprete el significado del valor de K_c.* Para la reacción de dismutación,

$$K_c = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 1{,}2 \times 10^6$$

$$\text{y} \quad [Cu^{2+}] = 1{,}2 \times 10^6 \times [Cu^+]^2$$

Por tanto, para mantener $[Cu^+] = 1$ M en disolución sería necesario que $[Cu^{2+}]$ fuese superior a 1×10^6 M algo imposible evidentemente. En la práctica no puede mantenerse un valor de $[Cu^+]$ mucho mayor de 0,002 M, porque incluso este valor requeriría que $[Cu^{2+}] \approx 5$ M.

Términos clave

acero (24.3)
amalgama (24.7)
arrabio (24.3)
carbonilos metálicos (24.5)
contracción lantánida (24.1)
ferromagnetismo (24.1)
hidrometalurgia (24.2)
metalurgia extractiva (24.2)
pirometalurgia (24.2)
proceso de oxígeno básico (24.3)
purificación mediante fusión por zonas (24.2)

cerámico con la fórmula aproximada $YBa_2Cu_3O_x$ (donde x es un poco inferior a 7). Este material cerámico denominado YBCO, se hace superconductor a la temperatura extraordinariamante alta de 92 K. Aunque esta temperatura de 92 K es todavía bastante baja, está ya muy por encima del punto de ebullición del helio y también es superior a la del nitrógeno (77 K). Así que se puede utilizar como refrigerante el nitrógeno líquido, que no es caro.

Se pueden hacer muchas variaciones de la fórmula básica YBCO. El itrio puede sustituirse por casi cualquier lantánido y el bario por combinaciones de elementos del Grupo 2. Estas variaciones proporcionan materiales que son superconductores a temperaturas relativamente altas, pero de todo el grupo, el compuesto con itrio es el que se hace superconductor a la temperatura más alta.

El récord de temperatura alta para la superconductividad alcanzado por los materiales cerámicos YBCO fue eclipsado enseguida por otro grupo de materiales cerámicos que contienen bismuto y cobre, como $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. Uno de estos materiales es superconductor a 110 K. Este récord también fue superado rápidamente. Se encontró que un material cerámico conteniendo talio y cobre, con fórmula aproximada $TlBa_2Ca_3Cu_4O_y$ (donde y es un poco superior a 10) se hacía superconductor a 125 K. En la actualidad continúa la búsqueda de materiales que se hagan superconductores a temperatura ambiente (alrededor de 293 K).

Desde el punto de vista estructural, los superconductores cerámicos tienen una característica común: los átomos de cobre y oxígeno se unen formando planos. En los superconductores YBCO, los planos Cu-O están muy separados. En los superconductores de bismuto, los planos Cu-O forman parte de "bocadillos" consistentes en dos planos poco separados con una capa intermedia de iones del Grupo 2. Varias capas de óxido de bismuto separan estos "bocadillos" unos de otros. En los superconductores de talio, los planos Cu-O se apilan en grupos de tres, formándose "bocadillos de tres pisos."

La teoría de la superconductividad actual, desarrollada en los años cincuenta, explica el comportamiento superconductor de los metales a temperaturas muy bajas, pero no explica la superconductividad a temperatura alta de los materiales cerámicos. Parece que los electrones de los superconductores, tanto de baja como de alta temperatura, se mueven a través del material en parejas, y este emparejamiento o hermanamiento es lo que hace posible que los electrones se muevan sin resistencia. Sin embargo, el mecanismo de formación de las parejas de electrones en los superconductores de temperatura alta es claramente distinto del de los superconductores de temperatura baja. La falta de una teoría adecuada complica la investigación de los superconductores a alta temperatura. Una vez se comprenda mejor el mecanismo de los superconductores a alta temperatura, puede ser que sea más fácil lograr avances importantes. Quizás sea posible un material superconductor a temperatura ambiente.

A pesar del conocimiento limitado de los superconductores de alta temperatura, los ingenieros ya están construyendo dispositivos que utilizan los nuevos materiales. Se han hecho cables que son superconductores a las temperaturas del nitrógeno líquido y ahora se están utilizando superconductores cerámicos para producir nuevos dispositivos de medidas precisas de campo magnético. Finalmente, los superconductores cerámicos podrían ser utilizados para transmitir energía eléctrica de modo eficiente y a bajo coste.

Cuestiones de repaso

1. Defina los siguientes términos utilizando sus propias palabras: **(a)** dominio; **(b)** flotación; **(c)** lixiviación; **(d)** amalgama.

2. Describa brevemente cada una de las siguientes ideas, fenómenos o métodos: **(a)** contracción lantánida; **(b)** purificación mediante fusión por zonas; **(c)** proceso de oxígeno básico **(d)** formación de escorias.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** ferromagnetismo y paramagnetismo; **(b)** tostación y reducción; **(c)** hidrometalurgia y pirometalurgia; **(d)** cromato y dicromato.

4. Proporcione un nombre aceptable para cada una de las siguientes sustancias: **(a)** $Sc(OH)_3$; **(b)** Cu_2O; **(c)** $TiCl_4$; **(d)** V_2O_5; **(e)** K_2CrO_4; **(f)** K_2MnO_4.

5. Proporcione una fórmula aceptable para cada una de las siguientes sustancias:
(a) óxido de cromo(VI);
(b) silicato de hierro(II);
(c) dicromato de bario;
(d) cianuro de cobre(I);
(e) cloruro de cobalto(II) hexahidratado.

6. Describa la composición química de los materiales denominados **(a)** arrabio; **(b)** ferromanganeso; **(c)** mineral cromita; **(d)** latón; **(e)** agua regia; **(f)** cobre negro; **(g)** acero inoxidable.

7. Complete y ajuste las siguientes ecuaciones. Si no tiene lugar la reacción, indíquelo.
(a) $TiCl_4(g) + Na(l) \longrightarrow$
(b) $Cr_2O_3(s) + Al(s) \longrightarrow$
(c) $Ag(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
(d) $K_2Cr_2O_7(aq) + KOH(aq) \longrightarrow$
(e) $MnO_2(s) + C(s) \longrightarrow$

8. Ajuste las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción.
(a) $Fe_2S_3(s) + H_2O + O_2(g) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + S(s)$
(b) $Mn^{2+}(aq) + S_2O_8{}^{2-}(aq) + H_2O \longrightarrow MnO_4{}^-(aq) + SO_4{}^{2-}(aq) + H^+(aq)$
(c) $Ag(s) + CN^-(aq) + O_2(g) + H_2O \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-(aq) + OH^-(aq)$

9. Mediante una ecuación química, proporcione un ejemplo que represente la reacción de **(a)** un metal de transición con un ácido no oxidante; **(b)** un óxido de un metal de transición con NaOH(aq) ; **(c)** un metal de transición interna con HCl(aq).

10. Escriba mediante diagramas de orbitales las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos e iones de los elementos de transición: **(a)** Ti; **(b)** V^{3+}; **(c)** Cr^{2+}; **(d)** Mn^{4+}; **(e)** Mn^{2+}; **(f)** Fe^{3+}.

11. Ordene las siguientes especies según el número de electrones desapareados que tienen, comenzando con la de mayor número de electrones desapareados: Fe, Sc^{3+}, Ti^{2+}, Mn^{4+}, Cr, Cu^{2+}.

12. ¿Es de esperar que los elementos de transición tengan en general alguna de las siguientes propiedades? Justifique su respuesta.
(a) Puntos de fusión bajos.
(b) Energías de ionización altas.
(c) Iones coloreados en disolución.
(d) Potenciales estándar de electrodo (reducción) positivos.
(e) Compuestos paramagnéticos.

13. ¿Cuál de los siguientes iones es diamagnético: Cr^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sc^{3+}?
14. ¿Cuál de los siguientes elementos es de esperar que *no* presente el estado de oxidación +6 en ninguno de sus compuestos: Ti, Cr, Mn o W? Justifique su respuesta.
15. ¿Cuál de los siguientes iones es el mejor agente oxidante en disolución acuosa: Na^+, Zn^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}? Justifique su respuesta.
16. ¿Por qué el estado de oxidación más estable del Fe es +3, mientras que para el Co y Ni es +2?

Ejercicios

Propiedades de los elementos de transición

17. Compare los estados de oxidación, la formación de complejos, colores de los compuestos y propiedades magnéticas de los elementos de transición y de los metales de los grupos principales (por ejemplo, Grupo 2).
18. Con alguna pequeña variación, los puntos de fusión de los metales de la primera serie de transición aumentan del Sc al Cr y disminuyen a continuación hasta llegar al Zn. Dé una explicación razonable basada en la estructura atómica.
19. ¿Por qué varían mucho más los radios atómicos de dos elementos de grupos principales que se diferencian en una unidad de número atómico que los de dos elementos de transición que también se diferencian en una unidad?
20. Los radios metálicos de Ni, Pd y Pt son 125, 138 y 139 pm, respectivamente. ¿Por qué la diferencia de los radios de Pt y Pd es mucho menor que la de Pd y Ni?
21. ¿Cuál de los elementos de la primera serie de transición exhibe en sus compuestos un número mayor de estados de oxidación distintos? Justifique su respuesta.
22. ¿Por qué el número de estados de oxidación más frecuentes de los elementos al principio y al final de la primera serie de transición es menor que para los elementos de la zona central de la serie?
23. En conjunto, los lantánidos son metales más reactivos que los de la primera serie de transición. ¿Como explica esta diferencia?
24. La diferencia máxima en los valores de los potenciales estándar de reducción, $E^\circ_{M^{2+}/M(s)}$, de los miembros de la primera serie de transición es aproximadamente 2,4 V. Para los lantánidos esta diferencia máxima en $E^\circ_{M^{3+}/M(s)}$ es sólo aproximadamente 0,4 V. ¿Cómo se justifican estos valores?

Reacciones de los metales de transición y sus compuestos

25. Escriba ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones descritas en el capítulo.
    (a) La reacción del $Sc(OH)_3(s)$ con HCl(aq).
    (b) La oxidación del $Fe^{2+}(aq)$ con $MnO_4^-(aq)$ en medio básico para dar $Fe^{3+}(aq)$ y $MnO_2(s)$.
    (c) La reacción de $TiO_2(s)$ con KOH fundido para formar K_2TiO_3.
    (d) La oxidación del Cu(s) a $Cu^{2+}(aq)$ con H_2SO_4(aq concd) para dar $SO_2(g)$.
26. Escriba ecuaciones químicas ajustadas para las siguientes reacciones descritas en el capítulo.
    (a) Obtención de Sc(l) por electrólisis de Sc_2O_3 disuelto en $Na_3ScF_6(l)$.
    (b) Reacción del Cr(s) con HCl(aq) para dar una disolución de color azul que contiene $Cr^{2+}(aq)$.
    (c) Oxidación de $Cr^{2+}(aq)$ con $O_2(g)$ a $Cr^{3+}(aq)$.
    (d) Reacción de Ag(s) con $HNO_3(aq)$ concentrado, con desprendimiento de $NO_2(g)$.
27. Indique una serie de reacciones, utilizando reactivos químicos de uso habitual, que permitan realizar la siguientes síntesis.
    (a) $Fe(OH)_3(s)$, a partir de FeS(s).
    (b) $BaCrO_4(s)$ a partir de $BaCO_3(s)$ y $K_2Cr_2O_7(aq)$.
28. Indique una serie de reacciones, utilizando reactivos químicos de uso habitual, que permitan realizar la siguientes síntesis.
    (a) $Cu(OH)_2$, a partir de CuO(s).
    (b) $CrCl_3(aq)$, a partir de $(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$

Metalurgia extractiva

29. El mercurio es uno de los metales más fácil de extraer de sus menas. El vapor de mercurio se produce al tostar el mineral cinabrio (HgS) en el aire. Para reducir o eliminar las emisiones de SO_2 se han diseñado alternativas a esta simple tostación que consisten en tostar el mineral en presencia de una segunda sustancia. Por ejemplo, al tostar el cinabrio con cal viva se obtienen vapor de mercurio, sulfuro de calcio y sulfato de calcio. Escriba ecuaciones para las dos reacciones descritas.
30. Según la Figura 24.7, para la reacción $2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$ ΔG° disminuye al aumentar al temperatura. ¿Cómo espera que varíe ΔG° con la temperatura para las siguientes reacciones?
    (a) $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
    (b) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$
31. A temperaturas comprendidas entre 0 y 2000 °C, el calcio reduce el MgO(s) a Mg. Basándose en este hecho y en los puntos de fusión (839 °C) y ebullición (1484 °C) del calcio, dibuje un diagrama de ΔG° en función de la temperatura para la reacción $2\,Ca + O_2(g) \longrightarrow 2\,CaO(s)$.

32. A continuación se describe un método de obtención del metal cromo a partir del mineral cromita. Después de la reacción (24.16), se reduce con carbono el cromato de sodio a óxido de cromo(III). Finalmente el óxido de cromo(III) se reduce a cromo metálico con silicio. Escriba ecuaciones para las dos reacciones descritas.

Oxidación-reducción

33. Escriba semiecuaciones aceptables que representen el comportamiento de los siguientes iones en medio ácido:
(a) $VO^{2+}(aq)$, como agente oxidante;
(b) $Cr^{2+}(aq)$, como agente reductor.

34. Escriba semiecuaciones aceptables que representen los siguientes procesos en medio básico:
(a) Oxidación del $Fe(OH)_3(s)$ a FeO_4^{2-}.
(b) Reducción del $[Ag(CN)_2]^-$ a plata metálica.

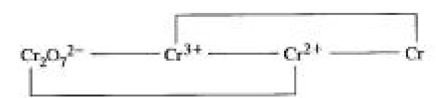
35. Utilice los datos de potenciales de electrodo de este capítulo o del Apéndice D para predecir si las siguientes reacciones se llevarán a cabo en condiciones estándar, con una extensión significativa.
(a) $2\,VO_2^+ + 6\,Br^- + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,V^{2+} + 3\,Br_2(l) + 4\,H_2O$
(b) $VO_2^+ + Fe^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$
(c) $MnO_2(s) + H_2O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 2\,H_2O + O_2(g)$

36. Se le dan tres agentes reductores: $Zn(s)$, $Sn^{2+}(aq)$ y $I^-(aq)$. Utilice los datos del Apéndice D para determinar cuál de ellos es capaz de reducir en condiciones estándar y medio ácido a:
(a) $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ a $Cr^{3+}(aq)$.
(b) $Cr^{3+}(aq)$ a $Cr^{2+}(aq)$.
(c) $SO_4^{2-}(aq)$ a $SO_2(g)$.

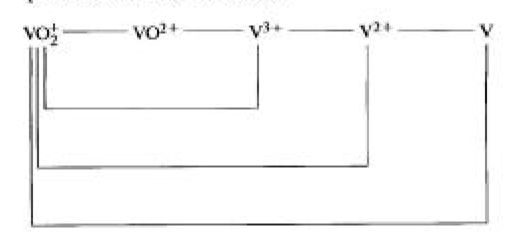
37. Véase el Ejemplo 24.2. Seleccione un agente reductor (de la Tabla 21.1 o del Apéndice D) que sea capaz de reducir en medio ácido el VO^{2+} sólo hasta V^{3+}.

38. El diagrama de potenciales de electrodo del manganeso en medio ácido de la Figura 24.13 no incluye el valor de $E°$ para la reducción del MnO_4^- a Mn^{2+}. Utilice los datos de esta figura para establecer $E°$ y compare el resultado obtenido con el valor de la Tabla 21.1.

39. Utilice los datos del texto para construir un diagrama de potenciales de electrodo estándar que relacione las siguientes especies del cromo en medio ácido.



40. Utilice los datos del texto para construir un diagrama de potenciales de electrodo estándar que relacione las siguientes especies del vanadio en medio ácido.



Cromo y sus compuestos

41. Cuando se añade un compuesto de plomo soluble a una disolución que contiene principalmente ion dicromato (color *naranja*), precipita el cromato de plomo (color *amarillo*). Describa los equilibrios implicados.

42. Cuando se disuelve $BaCrO_4$ (color *amarillo*) en $HCl(aq)$, se obtiene una disolución de color *verde*. Escriba una ecuación química que dé cuenta del cambio de color.

43. Cuando se añade $Zn(s)$ a $K_2Cr_2O_7$ disuelto en $HCl(aq)$, el color de la disolución cambia de naranja a verde, después a azul y, pasado cierto tiempo, vuelve a ser verde. Escriba ecuaciones para esta serie de reacciones.

44. Si se hace pasar $CO_2(g)$ a presión por $Na_2CrO_4(aq)$, se forma $Na_2Cr_2O_7(aq)$. ¿Cuál es la función del $CO_2(g)$? Escriba una ecuación posible para la reacción neta.

45. Utilice la Ecuación (24.19) para determinar $[Cr_2O_7^{2-}]$ en una disolución que tiene $[CrO_4^{2-}] = 0{,}20$ M y un pH de **(a)** 6,62 y **(b)** 8,85.

46. Si se prepara una disolución disolviendo 1,505 g de Na_2CrO_4 en 345 mL de una disolución reguladora con pH = 7,55, ¿cuáles serán los valores de $[CrO_4^{2-}]$ y $[Cr_2O_7^{2-}]$?

47. ¿Cuántos gramos de cromo se depositarán sobre un objeto introducido en un baño para cromados (*véase* la Sección 24.4, apartado del cromo) después de pasar una corriente de 3,4 A durante 1,00 h?

48. ¿Cuánto tiempo deberá pasar una corriente eléctrica de 3,5 A a través de un baño para cromados (*véase* la Sección 24.4, apartado del cromo) para obtener un depósito de 0,0010 mm de espesor sobre un objeto de superficie 0,375 m^2? (La densidad del Cr es 7,14 g/cm^3.)

49. Explique por qué es razonable esperar que las reacciones químicas del ion dicromato sean reacciones de oxidación-reducción y las del ion cromato sean de precipitación.

50. ¿Qué productos se obtienen cuando se tratan $Mg^{2+}(aq)$ y $Cr^{3+}(aq)$ con una cantidad limitada de $NaOH(aq)$? ¿Y con un exceso de $NaOH(aq)$? ¿Por qué son diferentes los resultados de ambos casos?

Tríada del hierro

51. ¿Será la reacción (24.25) espontánea en sentido directo en una disolución que contiene concentraciones iguales de Fe^{2+} y Fe^{3+}, con un pH de 3,25 y bajo una presión parcial de $O_2(g)$ de 0,20 atm?

52. Basándose en la descripción de la batería níquel-cadmio dada en la Sección 24.5 y en los datos del Apéndice D, estime $E°$ para la reducción del NiO(OH) a $Ni(OH)_2$.

53. Escriba una ecuación iónica neta que represente la precipitación del azul de Prusia descrita en la Sección 24.5.

54. Parece que la reacción de formación del azul de Turnbull (Sección 24.5) transcurre en dos etapas. Primero el $Fe^{2+}(aq)$ se oxida a $Fe^{3+}(aq)$ y el ion ferricianuro se reduce a ion ferrocianuro. A continuación se combinan el $Fe^{3+}(aq)$ y el ion ferrocianuro. Escriba ecuaciones para estas reacciones.

Metales del Grupo 11

55. Escriba ecuaciones aceptables para las siguientes reacciones que se utilizan en la hidrometalurgia de los metales cobre, plata y oro.
(a) El cobre precipita de una disolución de sulfato de cobre(II) por tratamiento con $H_2(g)$.
(b) El oro precipita de una disolución de Au^+ por tratamiento con sulfato de hierro(II).
(c) La disolución de cloruro de cobre(II) se reduce a cloruro de cobre(I) por tratamiento con $SO_2(g)$ en medio ácido.

56. En la extracción metalúrgica de plata y oro se obtiene frecuentemente una aleación de los dos metales. El Au y Ag de la aleación pueden obtenerse independientemente mediante un proceso denominado *separación,* utilizando HNO_3 concentrado o H_2SO_4 concentrado e hirviendo. Escriba ecuaciones químicas indicando como tienen lugar estas separaciones.

57. Utilice el resultado del Ejemplo de recapitulación para determinar si puede prepararse una disolución con un valor de $[Cu^+]$ igual a **(a)** 0,20 M; **(b)** $1{,}0 \times 10^{-10}$ M.

58. Demuestre que la reacción de corrosión en la que el Cu se transforma en su carbonato básico (reacción 24.27) puede considerarse una combinación de reacciones de oxidación-reducción, ácido-base y precipitación.

Metales del Grupo 12

59. Utilice datos de la Tabla 24.8 para determinar $E°$ para la reducción del Hg^{2+} a $Hg_2{}^{2+}$ en disolución acuosa.

60. A 400 °C, $\Delta G° = -25$ kJ para la reacción $2\ Hg(l) + O_2(g) \longrightarrow 2\ HgO(s)$. Si se calienta una muestra de HgO(s) a 400 °C, cuál será la presión parcial de equilibrio del $O_2(g)$?

61. Utilice la Figura 24.7 para estimar, a 800 °C, los siguientes datos de la reacción $ZnO(s) + C(s) \rightleftharpoons Zn(l) + CO(g)$, **(a)** el valor de K_p y **(b)** la presión de equilibrio del CO(g).

62. La presión de vapor del Hg(l) en función de la temperatura viene dada por $\log P(\text{mmHg}) = (-0{,}05223a/T) + b$, donde $a = 61{,}960$ y $b = 8{,}118$; T es la temperatura Kelvin. Demuestre que a 25 °C, la concentración de Hg(g) en equilibrio con Hg(l) excede con creces el nivel máximo permisible en el aire de 0,05 mg Hg/m^3.

63. La energía interbandas entre las bandas de valencia y conducción es 290 kJ/mol para el ZnO y 250 kJ/mol para el CdS. Demuestre que el CdS absorbe algo de luz visible y el ZnO no lo hace. Justifique los colores observados: el ZnO es blanco y el CdS es amarillo.

64. El CdS es amarillo, el HgS es rojo y el CdSe es negro. ¿Cuál de estos materiales tiene una mayor energía interbandas? ¿Cuál la tiene más pequeña? ¿Qué relación existe entre la energía interbandas y el color observado?

Ejercicios avanzados y de recapitulación

65. Aunque el Au reacciona con el agua regia (3 partes de HCl + 1 parte de HNO_3) disolviéndose en ella, la Ag no se disuelve. ¿Cuál o cuáles son los posibles motivos de esta diferencia?

66. El texto menciona que el metal escandio se obtiene a partir de su cloruro fundido por electrólisis y que el titanio se obtiene de su cloruro por reducción con magnesio. ¿Qué motivos hay para no obtener estos metales por reducción de sus óxidos con carbono (coque), como se hace con el zinc y el hierro?

67. En el texto se indica que, en pequeñas cantidades, el zinc es un elemento esencial (aunque a concentraciones elevadas es tóxico). El estaño es considerado un metal tóxico. ¿Se le ocurren los motivos por los que se utilizan baños de estaño en vez de hierro galvanizado para las latas destinadas a almacenar comida?

68. En una atmósfera con contaminación industrial, el Cu se corroe para dar un sulfato básico, $Cu_3(OH)_4SO_4$. Proponga las reacciones químicas que describan esta corrosión.

69. Indique las posibles fórmulas de los carbonilos metálicos de **(a)** molibdeno, **(b)** osmio y **(c)** renio. Observe que los carbonilos simples mostrados en la Figura 24.14 tienen un átomo de metal por molécula. Hay otros carbonilos metálicos que son binucleares, es decir, tienen dos átomos metálicos unidos

entre sí en la estructura del carbonilo. Además: **(d)** explique porque los carbonilos del hierro y el níquel son líquidos a temperatura ambiente, mientras que el del cobalto es un sólido y **(e)** describa la posible naturaleza del enlace en el compuesto $Na[V(CO)_6]$.

70. Explique porque en los gráficos de la Figura 24.7, **(a)** cambia la pendiente de la recta en los puntos de fusión y de ebullición de los metales; **(b)** las pendientes de las rectas se hacen más positivas en esos puntos; **(c)** el cambio de pendiente es más acusado en el punto de fusión.

71. Si se intenta obtener CuI_2 por reacción entre Cu^{2+}(aq) y I^-(aq) los productos obtenidos en su lugar son CuI(s) y I_3^-(aq). Sin llevar a cabo cálculos detallados, demuestre porque debe ocurrir esta reacción.

$$2\,Cu^{2+}(aq) + 5\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,CuI(s) + I_3^-(aq)$$

72. Sin llevar a cabo cálculos detallados, demuestre que si se intenta preparar una disolución acuosa saturada de AuCl, éste se dismuta apreciablemente. Utilice los datos de la Tabla 24.7 y $K_{sp}(AuCl) = 2{,}0 \times 10^{-13}$.

73. En medio ácido el óxido de plata(II) se disuelve obteniéndose, en primer lugar, Ag^{2+}(aq). A continuación tiene lugar la oxidación del H_2O a O_2(g) y la reducción del ion Ag^{2+} a Ag^+.
(a) Escriba ecuaciones para las reacciones de disolución y oxidación-reducción.
(b) Demuestre que la reacción de oxidación-reducción es sin lugar a duda espontánea.

74. La Ecuación (24.18), que representa el equilibrio cromato-dicromato, es en realidad la suma de dos expresiones de equilibrio. La primera de ellas es una reacción ácido-base, $H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons HCrO_4^-$. La segunda reacción consiste en la eliminación de una molécula de agua entre dos iones $HCrO_4^-$ (una reacción de deshidratación), $2\,HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. Si la constante de ionización, K_a, para $HCrO_4^-$ es $3{,}2 \times 10^{-7}$, ¿cuál es el valor de K para la reacción de deshidratación?

75. Demuestre que es posible separar Ba^{2+}(aq) de Sr^{2+}(aq) y Ca^{2+}(aq) por precipitación de $BaCrO_4$(s), permaneciendo los otros iones en disolución, si se cumplen las siguientes condiciones:
$[Ba^{2+}] = [Sr^{2+}] = [Ca^{2+}] = 0{,}10$ M;
$[HC_2H_3O_2] = [C_2H_3O_2^-] = 1{,}0$ M; $[Cr_2O_7^{2-}] = 0{,}0010$ M.
$K_{sp}(BaCrO_4) = 1{,}2 \times 10^{-10}$ y
$K_{sp}(SrCrO_4) = 2{,}2 \times 10^{-5}$. Además, si es necesario, utilice los datos de este capítulo o de los capítulos previos.

76. Se trata una muestra de 0,589 g del mineral pirolusita (MnO_2 impuro) con 1,651 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) en medio ácido (reacción 1). A continuación se valora el exceso de ácido oxálico con 30,06 mL de $KMnO_4$ 0,1000 M (reacción 2). ¿Cuál es el porcentaje en masa de MnO_2 en la pirolusita? Las siguientes ecuaciones están incompletas y sin ajustar.
(1) $H_2C_2O_4(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$
(2) $H_2C_2O_4(aq) + MnO_4^-(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + CO_2(g)$

77. Para valorar Fe^{2+}(aq) oxidándolo a Fe^{3+}(aq) puede utilizarse $Cr_2O_7^{2-}$(aq) y MnO_4^-(aq). Suponga que dispone de dos disoluciones para la valoración: $Cr_2O_7^{2-}$(aq) 0,1000 M y MnO_4^-(aq) 0,1000 M.
(a) Dada una muestra de Fe^{2+}(aq), ¿qué disolución utilizará un volumen mayor al hacer la valoración? Justifique su respuesta.
(b) ¿Cuántos mL de MnO_4^-(aq) serán necesarios para esta valoración si la misma muestra requiere 24,50 mL de $Cr_2O_7^{2-}$(aq) 0,1000 M?

78. Los únicos compuestos importantes de Ag(II) son AgF_2 y AgO. Explique por qué es de esperar que estos dos compuestos sean estables y que no lo sean otros compuestos de plata(II) como $AgCl_2$, $AgBr_2$ y AgS.

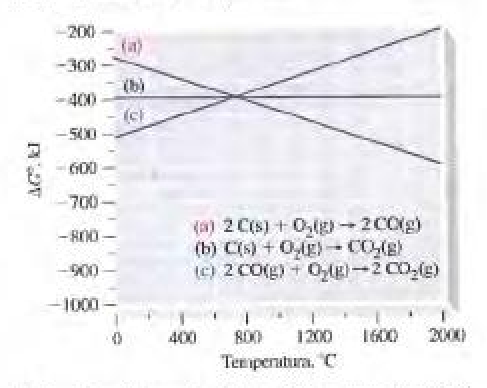
79. Se desea conocer el contenido en Cr y Mn de un acero. Mediante un tratamiento adecuado se oxida el Cr del acero a $Cr_2O_7^{2-}$(aq) y el Mn a MnO_4^-(aq). Se utiliza una muestra de acero de 10,000 g para producir 250,0 mL de una disolución que contiene $Cr_2O_7^{2-}$(aq) y MnO_4^-(aq). Se añade una muestra de 10,00 mL de esta disolución a $BaCl_2$(aq) y, ajustando adecuadamente el pH, se precipita por completo el cromo como $BaCrO_4$(s); se obtienen 0,549 g. Otra muestra de 10,00 mL de la disolución necesita para su valoración en medio ácido 15,95 mL de Fe^{2+}(aq) 0,0750 M exactamente. Calcule los porcentajes de Cr y Mn en la muestra de acero.
[*Sugerencia:* en la valoración el MnO_4^-(aq) se reduce a Mn^{2+}(aq) y el $Cr_2O_7^{2-}$(aq) se reduce a Cr^{3+}(aq); el Fe^{2+}(aq) se oxida a Fe^{3+}(aq).]

80. El níquel puede determinarse como dimetilglioximato de níquel, un precipitado de color rojo escarlata de composición 20,31% de Ni, 33,26% de C, 4,88% de H, 22,15% de O y 19,39% de N. Se disuelve una muestra de acero de 15,020 g en HCl(aq) concentrado. La disolución obtenida se trata de manera que se eliminan los iones que interfieren y se obtiene un volumen final de disolución de 250,0 mL con el pH adecuado. Una muestra de 10,0 mL de esta disolución se trata con dimetilglioxima. La masa de dimetilglioximato de níquel puro y seco obtenida es 0,104 g.
(a) ¿Cuál es la fórmula empírica del dimetilglioximato de níquel?
(b) ¿Qué porcentaje de níquel en masa hay en la muestra de acero?

81. Se piensa que una disolución tiene uno o más, de los siguientes iones: Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}. Cuando la disolución se trata con un exceso NaOH(aq) se forma un precipitado. La disolución en contacto con el precipitado es incolora. El precipitado se disuelve en HCl(aq) y la disolución resultante se trata con NH_3(aq). No hay precipitado. ¿Qué se puede concluir basándose en estos hechos sobre los iones presentes en la disolución original? Es decir, indique qué ion o iones es probable que haya, qué iones es probable que no haya y cuáles son dudosos.
(*Sugerencia: véase* el Apéndice D para disponer de los datos de productos de solubilidad y formación de iones complejos.)

Problemas de seminario

82. Como continuación del Problema de seminario 99 del Capítulo 20 y del apartado dedicado a la termodinámica de la metalurgia extractiva (Sección 24.2), la figura muestra tres gráficos de $\Delta G°$ en función de la temperatura.



(a) Justifique la forma de los tres gráficos, concretamente indique porque una línea es prácticamente paralela al eje de abcisas, otra tiene pendiente positiva y la tercera tiene pendiente negativa.
(b) La Tabla 24.2 muestra otra reacción de un alto horno, $C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$. Determine la relación entre $\Delta G°$ de las tres reacciones mostradas en la figura y $\Delta G°$ para esta reacción y represente esta última magnitud en función de la temperatura. Si se establece un equilibrio en esta reacción a 1000 °C y la presión parcial del $CO_2(g)$ es 0,25 atm, ¿cuál debe ser la presión parcial de equilibrio del CO(g)?

83. En el Grupo 3 de cationes del esquema de análisis cualitativo representado en la Figura 19.7 hay varios iones de metales de transición. En un determinado momento del proceso de separación e identificación de los cationes de este grupo, se trata con un exceso de NaOH(aq) y con H_2O_2(aq) una disolución que contiene Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} y Zn^{2+}. (1) El exceso de NaOH(aq) hace que *tres* cationes precipiten como hidróxidos y *tres* formen iones complejos con ligandos hidroxo. (2) En presencia de H_2O_2(aq), el catión de uno de los hidróxidos insolubles se oxida del estado de oxidación +2 a +3, y uno de los iones hidroxocomplejos también se oxida. (3) Aparece un precipitado oscuro formado por tres hidróxidos insolubles. (4) La disolución en contacto con este precipitado es de color amarillo. (5) El precipitado oscuro de (3) reacciona con HCl(aq) y los cationes se incorporan de nuevo a la disolución; uno de los cationes se reduce del estado de oxidación +3 al +2. (6) Se trata la disolución de (5) con 6 M NH_3(aq) y se forma un precipitado que contiene uno de los cationes.
(a) Escriba ecuaciones para las reacciones descritas en (1).
(b) Escriba una ecuación para la reacción más probable de oxidación de un precipitado de hidróxido descrita en (2).
(c) ¿Qué ion es responsable del color amarillo de la disolución descrita en (4)? Escriba una ecuación para su formación.
(d) Escriba ecuaciones para la disolución del precipitado y la reducción del catión descritas en (5).
(e) Escriba una ecuación para la formación del precipitado descrita en (6).
(*Sugerencia:* puede necesitar datos de productos de solubilidad y formación de iones complejos del Apéndice D, junto con información de tipo descriptivo de éste u otros capítulos del texto.)



Ejercicios multimedia

84. Muchos metales de transición tienen buenas propiedades como catalizadores. La animación **Reacciones superficiales. Hidrogenación** (*e-Capítulo 24.1*) ilustra la actividad catalítica de un metal de transición. **(a)** ¿Qué papel desempeña el metal en la reacción mostrada? **(b)** ¿En qué sentido actúa el metal como catalizador? **(c)** ¿Por qué exhiben los metales de transición una actividad catalítica mayor que otros elementos?

85. En la animación **Purificación mediante fusión por zonas** (*e-Capítulo 24.2*) se muestra un procedimiento para purificar metales. **(a)** ¿Qué tipo de impurezas pueden eliminarse en este proceso? **(b)** ¿Sería útil este proceso para separar los metales que constituyen una aleación? ¿Qué características del proceso lo harían útil y cuáles no?

86. En la actividad **Variaciones periódicas. Metales de la primera serie de transición** (*e-Capítulo 24.4*), ¿cuál de las propiedades está más directamente relacionada con la configuración electrónica? Justifique su respuesta.

25 Iones complejos y compuestos de coordinación

Contenido



La turquesa es un mineral de cobre, $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$. El color característico de esta gema y de otras muchas es consecuencia de la naturaleza del enlace metal-ligando en los iones complejos, el tema central de este capítulo.

En el capítulo 24 vimos algunas situaciones que implican una sucesión de cambios de color y las atribuimos a cambios en el estado de oxidación. Sin embargo, la mayor parte de los cambios de color que discutimos en este capítulo no están causados por reacciones de oxidación-reducción. En estos casos se observan cambios de color con las sustituciones en los grupos (ligandos) unidos a un metal central, aunque el estado de oxidación del metal permanezca invariable. Para explicar esta observación necesitamos examinar más detalladamente la naturaleza de los iones complejos y de los compuestos de coordinación, un tema que se introdujo brevemente en el Capítulo 19. Aquí consideraremos la estructura geométrica de los iones complejos. Con ello, descubriremos nuevas posibilidades de isomería: la existencia de compuestos que tienen composiciones idénticas pero diferentes estructuras y propiedades.

También examinaremos la naturaleza del enlace entre los ligandos y los metales centrales a los que están unidos. A través de la comprensión del enlace en los iones complejos podemos llegar a tener una idea del origen de sus colores.

25.1 Introducción a la teoría de los compuestos de coordinación de Werner

El azul de Prusia (*véase* la Sección 24.5), descubierto accidentalmente a comienzos del siglo dieciocho, fue quizás el primer compuesto de coordinación conocido; el tipo de compuestos que vamos a estudiar en este capítulo. Sin embargo, pasó casi un siglo antes de poder apreciar la singularidad de estos compuestos. En 1798, B.M. Tassaert, obtuvo cristales amarillos de un compuesto de fórmula $CoCl_3{\cdot}6NH_3$ a partir de una mezcla de $CoCl_3$ y $NH_3(aq)$. Lo que pareció inusual fue que los dos compuestos, $CoCl_3$ y NH_3, son estables, capaces de existir independientemente y aún así se combinan entre ellos para formar otro compuesto estable. A estos compuestos formados por otros dos más sencillos se les denominó **compuestos de coordinación**.



▲ **Alfred Werner (1866-1919)** El éxito de Werner explicando los compuestos de coordinación se debió en gran parte a la aplicación de nuevas ideas: la teoría de la disociación electrolítica y los principios de la química estructural.

En 1851, se descubrió otro compuesto de coordinación de $CoCl_3$ y NH_3, de fórmula $CoCl_3{\cdot}5NH_3$ que formaba cristales morados. En la Figura 25.1 se muestran estos dos compuestos cuyas fórmulas son:

$CoCl_3{\cdot}6NH_3$	$CoCl_3{\cdot}5NH_3$
(amarillo)	(morado)
(a)	(b)

El misterio de los compuestos de coordinación aumentaba a medida que se estudiaban y descubrían más. Por ejemplo, al tratar el compuesto (a) con $AgNO_3(aq)$, formaba *tres* moles de AgCl(s), como era de esperar, pero el compuesto (b) formaba sólo *dos* moles de AgCl(s).

La química de coordinación inorgánica fue un campo de investigación punta en la última mitad del siglo diecinueve y todas las piezas encajaron con el trabajo del químico sueco Alfred Werner. La teoría de los compuestos de coordinación de Werner explicó las reacciones de los compuestos (a) y (b) con $AgNO_3(aq)$ considerando que en disolución acuosa estos dos compuestos se ionizan de la siguiente manera:

$$\text{(a)}\quad [Co(NH_3)_6]Cl_3(s) \xrightarrow{H_2O} [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) + 3\,Cl^-(aq)$$

$$\text{(b)}\quad [CoCl(NH_3)_5]Cl_2(s) \xrightarrow{H_2O} [CoCl(NH_3)_5]^{2+}(aq) + 2\,Cl^-(aq)$$

Así, el compuesto (a) produce *tres* moles de Cl^- por mol de compuesto necesario para precipitar tres moles de AgCl(s) mientras que el compuesto (b) produce solamente dos moles de Cl^-. Para proponer este esquema de ionización, Werner se basó en amplios estudios sobre la conductividad eléctrica de los compuestos de coordinación. El compuesto (a) es mejor conductor que el compuesto (b), ya que produce cuatro iones por fórmula unidad comparados con tres iones que produce el compuesto (b). El compuesto $CoCl_3{\cdot}4NH_3$



▲ **FIGURA 25.1 Dos compuestos de coordinación**
El compuesto de la izquierda es $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. El compuesto de la derecha es $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$.

es todavía peor conductor y le corresponde la fórmula $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$. El compuesto $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ es un *no electrolito* y le corresponde la fórmula $[CoCl_3(NH_3)_3]$.

La parte principal de la teoría de Werner, propuesta en 1893, fue que algunos átomos metálicos, fundamentalmente metales de transición, tienen dos tipos de valencia o capacidad de enlace. La valencia *primaria*, basada en el número de electrones que el átomo pierde para formar el ion metálico. La valencia *secundaria* que es responsable del enlace con otros compuestos, denominados **ligandos**, al ion metálico central.

En la práctica moderna, el término **complejo** describe cualquier especie que implica coordinación de ligandos a un metal central. El metal central puede ser un átomo o un ion y el complejo puede ser un catión, un anión, o una molécula neutra. En la fórmula química de un complejo, un metal central y los ligandos unidos, se encierran entre corchetes [ ]. Los compuestos que son complejos o que contienen iones complejos, se conocen como **compuestos de coordinación.**

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[CoCl_4(NH_3)_2]^-$	$[CoCl_3(NH_3)_3]$	$K_4[Fe(CN)_6]$
catión complejo	anión complejo	complejo neutro	compuesto de coordinación

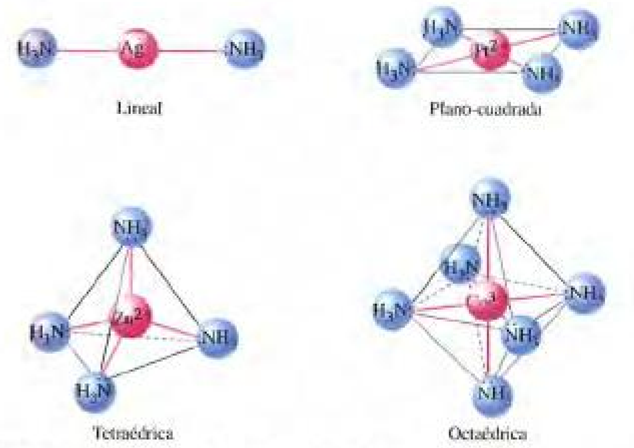
TABLA 25.1 Algunos números de coordinación frecuentes de iones metálicos

Cu^+	2, 4		
Ag^+	2		
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
		Sc^{3+}	6
		Cr^{3+}	6
Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
Cu^{2+}	4, 6	Pt^{4+}	6
Zn^{2+}	4		
Pt^{2+}	4		

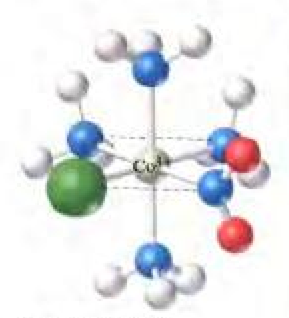
El **número de coordinación** de un complejo es el número de posiciones alrededor del metal central en los que se pueden formar enlaces con los ligandos. Los números de coordinación observados se encuentran en el intervalo de 2 a 12, aunque el número 6 es con diferencia el más frecuente, seguido por el 4. El número de coordinación 2 está limitado generalmente a los complejos de Cu(I), Ag(I) y Au(I). Los números de coordinación mayores de 6 no se encuentran con frecuencia en los miembros de la primera serie de transición pero sí en los de la segunda y tercera series. Los complejos estables con números de coordinación 3 y 5 son escasos. El número de coordinación observado en un complejo depende de varios factores, tales como la razón del radio del átomo o ion metálico central y los radios de los ligandos unidos.

Los números de coordinación de algunos iones frecuentes se incluyen en la Tabla 25.1 y las cuatro formas geométricas que se observan con más frecuencia para los iones complejos se muestran en la Figura 25.2. Una aplicación práctica del número de coordinación es ayudar en la escritura e interpretación de las fórmulas de los complejos, como se ilustra en el ejemplo 25.1.

Actividad sobre el número de coordinación



▲ FIGURA 25.2 **Estructuras de algunos iones complejos**
La unión de las moléculas de NH_3 se produce a través del par de electrones solitarios de los átomos de N.



▲ **El ion complejo $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$**

EJEMPLO 25.1

Relación entre la fórmula de un complejo, el número de coordinación y el estado de oxidación del metal central. ¿Cuáles son el número de coordinación y el estado de oxidación del Co en el ion complejo $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$?

Solución

El ion complejo tiene como ligandos *un* ion Cl^-, *un* ion NO_2^- y *cuatro* moléculas de NH_3. El número de coordinación es 6. De estos seis ligandos, *dos* llevan una carga de 1− cada uno (los iones Cl^- y NO_2^-) y cuatro son *neutros* (las moléculas de NH_3). La contribución total de los aniones a la carga neta del ion complejo es 2−. Como la carga neta del ion complejo es 1+, el estado de oxidación del ion cobalto central es +3. Podemos hacer un diagrama

Estado de oxidación = x
Carga de 1− del Cl^-
Carga de 1− del NO_2^-
Carga total negativa: 2−

$$[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$$

Carga neta del ion complejo
$x - 2 = +1$
$x = +3$

Número de coordinación = 6

Ejemplo práctico A: ¿Cuáles son el número de coordinación y el estado de oxidación del níquel en el ion $[Ni(CN)_4I]^{3-}$?

Ejemplo práctico B: Escriba la fórmula de un complejo de hierro en el estado de oxidación +3 con iones cianuro como ligandos y un número de coordinación de 6.

25.2 Ligandos

Una característica común de los ligandos en los complejos de coordinación es la capacidad para ceder pares de electrones a los átomos o iones metálicos centrales. Los ligandos son *bases de Lewis*. Al aceptar pares de electrones los átomos o iones metálicos centrales actúan como *ácidos de Lewis*. Un ligando que utiliza un par de electrones para formar un punto de unión al átomo o ion metálico central se denomina ligando **monodentado**. Algunos ejemplos de ligandos monodentados son aniones monoatómicos como los iones haluro, aniones poliatómicos como el ion hidróxido, moléculas sencillas como el amoníaco (llamado *ammin* cuando es un ligando), y moléculas más complejas como la metilamina, CH_3NH_2 (*véase* la Tabla 25.2).

RECUERDE ▶ que el enlace covalente formado en la reacción ácido-base de Lewis es un enlace covalente *coordinado*. Así podemos pensar que el número de coordinación de un ion metálico de transición en un complejo es el número de enlaces covalentes coordinados en el complejo.



Modelos de ligando

TABLA 25.2 Ligandos monodentados frecuentes

Fórmula	Nombre como ligando	Fórmula	Nombre como ligando	Fórmula	Nombre como ligando
Moléculas neutras		**Aniones**		**Aniones**	
H_2O	Acuo	F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	Sulfato
NH_3	Ammin	Cl^-	Cloro	$S_2O_3^{2-}$	Tiosulfato
CO	Carbonilo	Br^-	Bromo	NO_2^-	Nitrito-*N*[a]
NO	Nitrosilo	I^-	Iodo	ONO^-	Nitrito-*O*[a]
CH_3NH_2	Metilamina	O^{2-}	Oxo	SCN^-	Tiocianato-*S*[b]
C_5H_5N	Piridina	OH^-	Hidroxo	NCS^-	Tiocianato-*N*[b]
		CN^-	Ciano		

[a] Si el ion nitrito se une a través del átomo de N ($—NO_2$), se utiliza el nombre *nitrito-N* o *nitro*; si se une a través de un átomo de O (—ONO), *nitrito-O*.
[b] Si el ion tiocianato se une a través del átomo de S (—SCN), se utiliza el nombre *tiocianato -S-*; si la unión es a través del átomo de N (—NCS), *tiocianato-N-*.

$[:\ddot{Cl}:]^-$ $[:\ddot{O}—H]^-$ H—N(H)(H): H—C(H)(H)—N(H)(H):

Nombre del ligando: Cloro Hidroxo Ammin Metilamino

Algunos ligandos son capaces de ceder más de un único par de electrones desde átomos *diferentes* del ligando y a *diferentes* lugares en la estructura geométrica del complejo; estos ligandos se denominan **polidentados.** La molécula *etilendiamina (en)* puede ceder *dos* pares de electrones, uno de cada átomo de N. Puesto que la *en* se une al metal central en dos posiciones, se denomina ligando **bidentado.**

RECUERDE ▶ que los pares solitarios de electrones de un ligando polidentado deben estar suficientemente separados para unirse al metal central en uno o más puntos; los pares de electrones cedidos deben estar en átomos diferentes. Así, un ion Cl^- a pesar de su *cuatro* pares de electrones solitarios, siempre es un ligando *mono*dentado.

H—N̈(H)—CH_2CH_2—N̈(H)—H

En la Tabla 25.3 se muestran tres ligandos polidentados frecuentes.

TABLA 25.3 Ligandos polidentados frecuentes (agentes quelantes)

Abreviatura	Nombre	Fórmula
en	Etilendiamina	$H_2\ddot{N}—CH_2—CH_2—\ddot{N}H_2$
ox^{2-}	Oxalato	$^-O(O=)C—C(=O)O^-$
$EDTA^{4-}$	Etilendiaminotetraacetato	$(^-:O—C(=O)—CH_2)_2\ddot{N}—CH_2—CH_2—\ddot{N}(CH_2—C(=O)—O:^-)_2$

[a] El ácido oxálico es un ácido diprótico que se indica como H_2ox. El que se asocia como un ligando bidentado es el ion ox^{2-}.
[b] El ácido etilendiaminotetraacético, un ácido tetraprótico, se indica como H_4EDTA.

La Figura 25.3 representa la unión de dos ligandos etilendiamina (en) a un ion Pt^{2+}. La forma en que cada ligando está unido a dos posiciones en la esfera de coordinación alrededor del ion Pt^{2+} se establece de la siguiente manera.

- Como el Pt^{2+} posee un número de coordinación de 4 con ligandos monodentados, y como el $[Pt(en)_2]^{2+}$ no es capaz de unirse a otros ligandos como NH_3, H_2O o Cl^-, concluimos que cada grupo *en* debe estar unido en dos posiciones.
- Los ligandos *en* del ion complejo no poseen propiedades básicas. No pueden aceptar protones del agua para formar OH^- como deberían hacer si tuvieran un par solitario disponible de electrones. Los dos grupos —NH_2 de cada molécula *en* deben estar unidos al ion complejo.

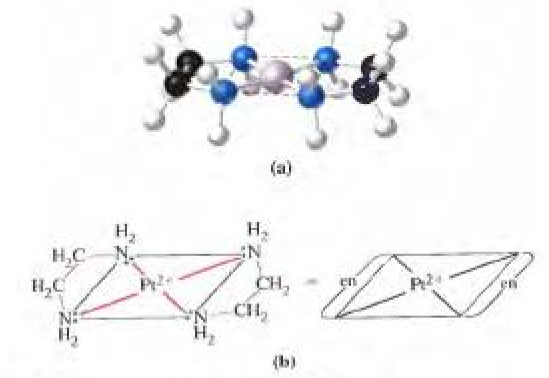
Observe los dos anillos de cinco miembros (pentágonos) señalados en la Figura 25.3b; están formados por átomos de Pt, N, y C. Cuando un ligando polidentado se enlaza a un



¿Está preguntándose...?

¿Cómo llegaron al lenguaje del químico, los extraños términos ligando, monodentado y quelato?

Ligando procede de la palabra en latín *ligare*, que significa unir. Es bastante apropiado para describir grupos que se unen como ligandos a un centro metálico. Dentado también procede de una palabra en latín, *dens*, que significa diente. Hablando de forma figurada, un ligando monodentado tiene un diente; un ligando bidentado tiene dos dientes; y un ligando polidentado tiene varios. Un ligando se une a un metal central de acuerdo con el número de "dientes" que posee. Esto es una metáfora gráfica de recuerdo. Quelato procede de la palabra griega *chela* que significa pinza de cangrejo. La forma con la que un agente quelante se une a un ion metálico, se parece a una pinza de cangrejo, otra metáfora gráfica.



▲ **FIGURA 25.3 Tres representaciones del quelato $[Pt(en)_2]^{2+}$**
(a) Estructura global. **(b)** Los ligandos se unen a los vértices adyacentes en un lado del cuadrado. *No* forman un puente con uniones entre vértices opuestos. Los enlaces se muestran en *rojo* y la forma plana-cuadrada se indica mediante el paralelogramo en color negro.

ion metálico se forma un anillo, normalmente de cinco o seis miembros, el complejo se denomina **quelato**. El ligando polidentado se denomina **agente quelante**, y el proceso de la formación del quelato se denomina *quelación*.

25.3 Nomenclatura

El sistema para nombrar los complejos comenzó con Werner, pero se ha modificado varias veces a lo largo de los años. Incluso hoy día hay variaciones en su uso. Nuestro método será considerar unas cuantas reglas que nos permitan relacionar los nombres y las fórmulas de los complejos sencillos. No consideraremos ningún caso complicado cuyos nombres y fórmulas supongan una dificultad.

1. *En las fórmulas de los compuestos de coordinación van primero los cationes, y después los aniones, aunque en los nombres primero se nombra el anión*, como se hace en los compuestos iónicos sencillos: cloruro de sodio, NaCl.
2. *Los aniones que actúan como ligandos se nombran utilizando la terminación o.* Normalmente, las terminaciones *uro* cambian a *o*, las terminaciones *ito* y *ato* no cambian (*véase* la Tabla 25.2).

3. *Las moléculas neutras que actúan como ligandos generalmente no modifican su nombre.* Por ejemplo, el nombre etilendiamina se utiliza tanto para la molécula libre como para el ligando. Acuo, ammin, carbonilo, y nitrosilo son las principales excepciones (*véase* la Tabla 25.2).
4. *El número de ligandos de un determinado tipo, se indica con un prefijo.* Los prefijos habituales son *mono* = 1, *di* = 2, *tri* = 3, *tetra* = 4, *penta* = 5 y *hexa* = 6. Como en muchos otros casos, el prefijo *mono* se suele omitir. Si el nombre del ligando es un nombre compuesto que a su vez contiene un prefijo numérico como etilendiamina, se encierra el nombre con un paréntesis precedido por *bis* = 2, *tris* = 3, *tetrakis* = 4, y así sucesivamente. Así, dicloro significa *dos* iones Cl^- como ligandos, y *pentaacuo* significa *cinco* moléculas de H_2O. Para indicar la presencia de *dos* ligandos etilendiamina (en), escribimos *bis* (etilendiamina).
5. *Para nombrar un complejo, se nombran primero los ligandos por orden alfabético, seguidos por el nombre del metal central. El estado de oxidación del metal central se indica con números romanos. Si el complejo es un anión, el metal lleva la terminación "ato".* Los prefijos (di, tri, bis, tris,...) no se tienen en cuenta al establecer el orden alfabético. Así, el nombre de $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ es el ion tetraacuodiclorocromo (III); $[CoCl_2(en)_2]^+$ es el ion diclorobis(etilendiamina)cobalto(III) y $[Cr(OH)_4]^-$ es el ion tetrahidroxocromato(III). Para los aniones complejos de algunos metales, se utiliza el nombre en latín dado en la Tabla 25.4. Así, el $[CuCl_4]^{2-}$ es el ion tetraclorocuprato(II).
6. *Al escribir la fórmula de un complejo, se escribe primero el símbolo químico del metal central, seguido por las fórmulas de los aniones y después las moléculas neutras.* Si hay dos o más aniones o moléculas neutras diferentes como ligandos, se escriben en orden alfabético de acuerdo con el primer símbolo químico de sus fórmulas. Así, en la fórmula del ion tetraammincloronitrocobalto(III), el Cl^- precede al NO_2^-, y ambos se colocan antes de las moléculas neutras de NH_3: $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$.

▶ En alguna ocasión, el metal central puede estar en el estado de oxidación cero, como en el hexacarbonilwolframio (0).

TABLA 25.4 Nombres de algunos metales en los aniones complejos

Hierro	⟶	**Ferrato**
Cobre	⟶	**Cuprato**
Estaño	⟶	**Estannato**
Plata	⟶	**Argentato**
Plomo	⟶	**Plumbato**
Oro	⟶	**Aurato**

EJEMPLO 25.2

Relación entre nombres y fórmulas de los complejos. **(a)** ¿Cuál es el nombre del complejo $[CoCl_3(NH_3)_3]$? **(b)** ¿Cuál es la fórmula del compuesto cloruro de pentaacuoclorocromo(III)? **(c)** ¿Cuál es el nombre del compuesto $K_3[Fe(CN)_6]$?

Solución

(a) El compuesto $[CoCl_3(NH_3)_3]$ está formado por *tres* moléculas de amoníaco y *tres* iones cloruro unidos a un ion Co^{3+} central; es eléctricamente neutro. El nombre de este complejo neutro es triammintriclorocobalto(III).

(b) El ion metálico central es Cr^{3+}. Hay cinco moléculas de H_2O y un ion Cl^- como ligandos. El ion complejo lleva una carga neta de 2+. Son necesarios dos iones Cl^- para neutralizar la carga de este catión complejo. La fórmula del compuesto de coordinación es $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$.

(c) Este compuesto está formado por cationes K^+ y aniones complejos con la fórmula $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Cada ion cianuro lleva una carga de 1−, de forma que el estado de oxidación del hierro debe ser +3. Se utiliza el nombre ferrato, en latín, porque el ion complejo es un anión. El nombre del anión es ion hexacianoferrato(III). El compuesto de coordinación es hexacianoferrato (III) de potasio.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la fórmula del compuesto hexacloroplatinato(IV) de potasio?

Ejemplo práctico B: ¿Cuál es el nombre del compuesto $[Co(SCN)(NH_3)_5]Cl_2$?

Aunque la mayor parte de los complejos se nombran de la forma que acabamos de describir, todavía se utilizan algunos nombres comunes o vulgares. Dos de estos nombres vulgares son ferrocianuro para el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y ferricianuro para el $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Estos nombres comunes indican el estado de oxidación de los iones metálicos centrales mediante las designaciones *o* e *i* (*o* para el ion ferroso, Fe^{2+}, en el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e *i* para el ion férrico, Fe^{3+}, en el $[Fe(CN)_6]^{3-}$). Sin embargo, estos nombres vulgares no indican que los iones metálicos tienen un número de coordinación 6. Los nombres sistemáticos, hexacianoferrato(II) y hexacianoferrato(III), dan más información.

25.4 Isomería


Animación sobre isomería

Los **isómeros** son sustancias que tienen las mismas fórmulas pero se diferencian en sus estructuras y propiedades, como se ha indicado en la Sección 3.7. Entre los iones complejos y compuestos de coordinación se encuentran algunos tipos de isomería. Los isómeros se pueden agrupar en dos amplias categorías: los **isómeros estructurales** que se diferencian en la estructura básica o tipo de enlace (por los ligandos y los átomos que se unen directamente al metal central); Los **estereoisómeros** tienen el mismo número y tipo de ligandos y el mismo tipo de unión, pero difieren en la forma en que los ligandos ocupan el espacio alrededor del metal central. De los siguientes cinco ejemplos, los tres primeros son isómeros de tipo estructural, y los dos restantes de estereoisomería.

Isomería de ionización

Los dos compuestos de coordinación cuyas fórmulas se muestran a continuación tienen el mismo ion central (Cr^{3+}), y cinco de los seis ligandos (moléculas NH_3) son iguales. La diferencia entre estos compuestos es que uno tiene el ion SO_4^{2-} como sexto ligando, con un ion Cl^- para neutralizar la carga del ion complejo; el otro tiene el ion Cl^- como sexto ligando y el SO_4^{2-} para neutralizar la carga del ion complejo.

$[CrSO_4(NH_3)_5]Cl$	$[CrCl(NH_3)_5]SO_4$
cloruro de pentaamminsulfatocromo(III)	sulfato de pentaamminclorocromo(III)
(a)	(b)

Isomería de coordinación

Una situación semejante a la que se acaba de describir puede surgir cuando un compuesto de coordinación está formado por cationes complejos y aniones complejos. Los ligandos pueden distribuirse de forma diferente entre los dos iones complejos, como el NH_3 y el CN^- en estos dos compuestos.

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$	$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$
hexacianocromato(III) de hexaammincobalto(III)	hexacianocobaltato(III) de hexaammincromo(III)
(a)	(b)

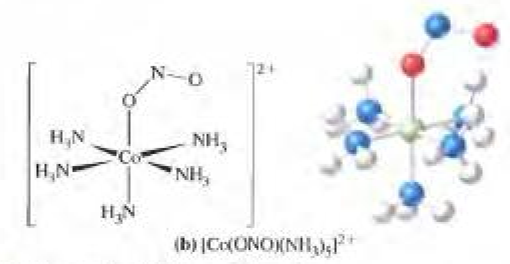
Isomería de enlace

Algunos ligandos pueden unirse de diferentes formas al ion metálico central de un ion complejo. Por ejemplo, el ion nitrito, un ligando monodentado, tiene pares de electrones disponibles para la coordinación procedentes de los átomos de N y O.

$$\left[:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}:\right]^-$$

La fórmula del ion complejo no se ve afectada porque la unión de este ligando sea a través del átomo de N o de O. Sin embargo, las propiedades del ion complejo pueden verse

(a) $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$



(b) $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$

▲ FIGURA 25.4 **Ilustración de la isomería de enlace**
(a) Catión pentaamminnitrito-*N*-cobalto(III). **(b)** Catión pentaamminnitrito-*O*-cobalto(III).

afectadas. Cuando la unión se produce a través del átomo de N, el ligando se nombra como nitro o más correctamente nitrito-*N*- al nombrar el complejo. Si la coordinación se produce a través de un átomo de O, se nombra como nitrito o más correctamente nitrito-*O*- al nombrar el complejo.

$[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$
ion pentaamminnitrito-*N*-cobalto(III)	ion pentaamminnitrito-*O*-cobalto(III)
(a)	(b)

Las estructuras de estos compuestos se ilustran en la Figura 25.4.

Isomería geométrica

Si sustituimos una única molécula de NH_3 por un ion Cl^- en el ion complejo plano-cuadrado $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ de la Figura 25.2, no importa en qué vértice del cuadrado se hace la sustitución. En la Figura 25.5a, se puede ver que las cuatro posibilidades son igualmente probables. Si sustituimos un *segundo* Cl^-, ahora tenemos dos posiciones diferentes (*véase* la Figura 25.5b). Los dos iones Cl^- pueden estar situados en el mismo lado del cuadrado **(cis)** o en vértices opuestos, en oposición uno respecto al otro **(trans)**. Para distinguir claramente entre estas dos posibilidades, debemos dibujar la estructura o indicar el nombre apropiado. Las fórmulas por sí solas no las distinguen. (Observe que este complejo es una especie neutra, no un ion).

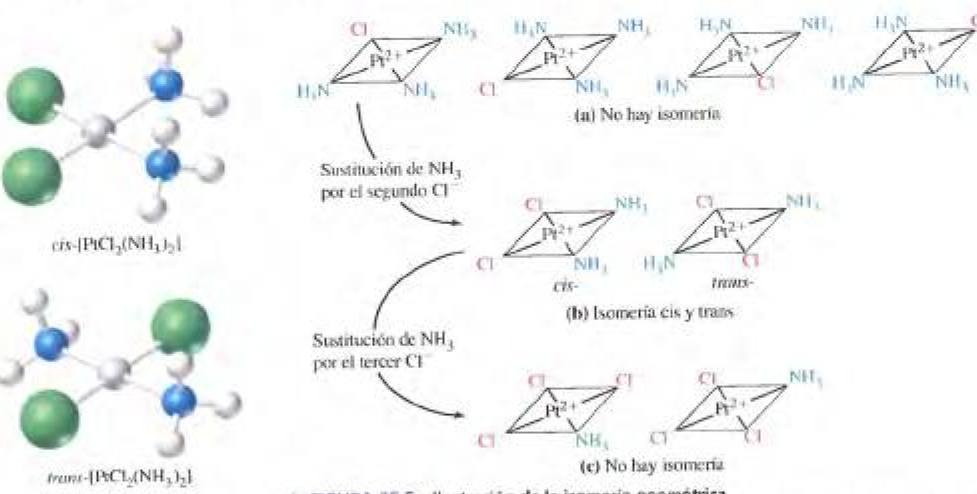
▶ En latín, el término cis significa "del mismo lado" y *trans* significa "a través". En los Estados Unidos, los vuelos aéreos domésticos son cisatlántic mientras que los vuelos a Europa son transatlántic.

$$[PtCl_2(NH_3)_2]$$

cis-diammindicloroplatino(II)

o

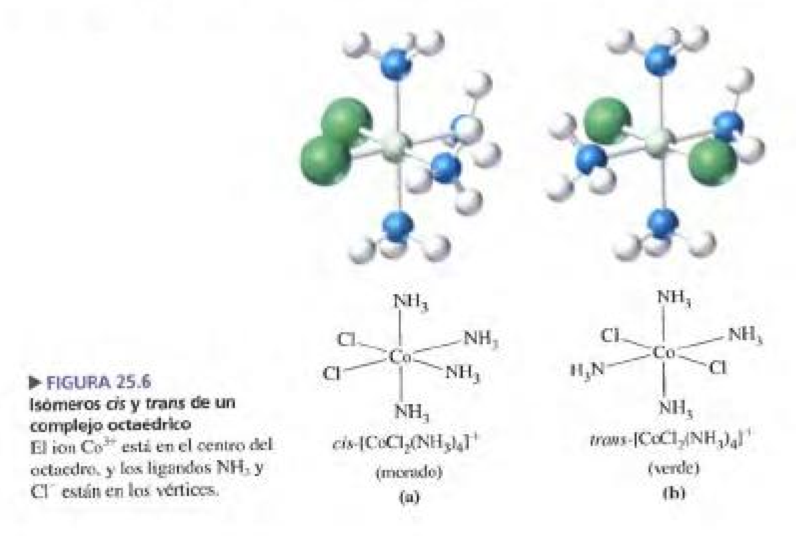
trans-diammindicloroplatino(II)



▲ **FIGURA 25.5 Ilustración de la isomería geométrica**
Para los complejos plano-cuadrados que se muestran aquí, existe isomería sólamente cuando dos iones Cl^- han sustituido a moléculas de NH_3.

Es interesante observar que cuando sustituimos un *tercer* ion Cl^- desaparece la isomería (*véase* la Figura 25.5c). Sólo hay un ion complejo con la fórmula $[PtCl_3(NH_3)]^-$.

Con un complejo octaédrico la situación es un poco más complicada. Tomemos como ejemplo el ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ de la Figura 25.2. Si sustituimos una molécula de NH_3 por un Cl^- obtenemos una única estructura. Con dos moléculas de NH_3 sustituidas por *dos* Cl^- obtenemos isómeros cis y trans. El isómero cis tiene dos iones Cl^- en el mismo lado del octaedro (*véase* la Figura 25.6a). El isómero trans tiene dos iones Cl^- en vértices opuestos, es decir, en los extremos opuestos de una línea dibujada a través del ion metálico cen-



▶ **FIGURA 25.6**
Isómeros *cis* y *trans* de un complejo octaédrico
El ion Co^{3+} está en el centro del octaedro, y los ligandos NH_3 y Cl^- están en los vértices.


fac-$[CoCl_3(NH_3)_3]$


mer-$[CoCl_3(NH_3)_3]$

tral (*véase* la Figura 25.6b). Una diferencia entre los dos es que el isómero cis tiene color morado y el trans tiene un color verde brillante.

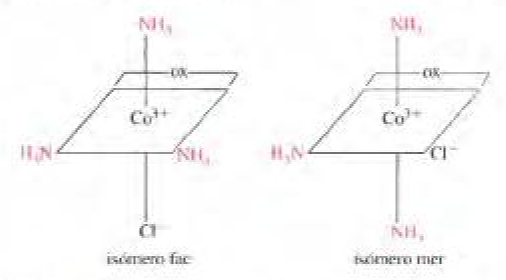
Vamos a hacer referencia a la Figura 25.6a para ver lo que sucede cuando sustituimos una *tercera* molécula de NH_3 por un Cl^-. Si hacemos esta tercera sustitución en la parte superior o inferior de la estructura, el resultado es que aparecen tres iones Cl^- en la misma cara del octaedro. Llamaremos a esta disposición isómero *fac* (facial). Si hacemos la tercera sustitución en cualquiera de las otras dos posiciones, el resultado es que los tres iones Cl^- se encuentran alrededor de un perímetro o meridiano del octaedro. Llamamos a esta disposición un isómero *mer* (meridional). Si sustituimos un *cuarto* Cl^-, obtenemos de nuevo isómeros cis y trans.

EJEMPLO 25.3

Identificación de los isómeros geométricos. Haga un esquema de las estructuras de todos los isómeros posibles de $[CoCl(ox)(NH_3)_3]$.

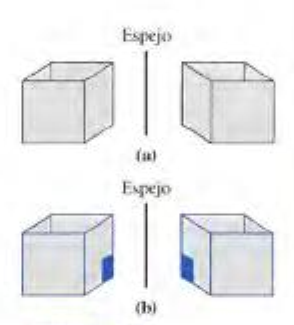
Solución

El ion Co^{3+} presenta un número de coordinación de 6: la estructura es octaédrica. Recuerde que el ion oxalato (ox) es un ligando bidentado que tiene una carga negativa doble (*véase* la Tabla 25.3). Recuerde también que un ligando bidentado debe unirse en posiciones cis, no trans, como vimos en la Figura 25.3. Una vez que se enlaza el ligando ox, cualquier posición está disponible para el Cl^-. Esto deja dos posibilidades para las tres moléculas de NH_3. Las tres moléculas de NH_3 pueden situarse (1) en la misma cara del octaedro (isómero fac) o (2) a lo largo de un perímetro del octaedro (isómero mer).



Ejemplo práctico A: Haga un esquema de los isómeros geométricos del $[CoCl_2(ox)(NH_3)_2]^-$.

Ejemplo práctico B: Haga un esquema de los isómeros geométricos del $[MoCl_2(C_5H_5N)_2(CO)_2]^+$.

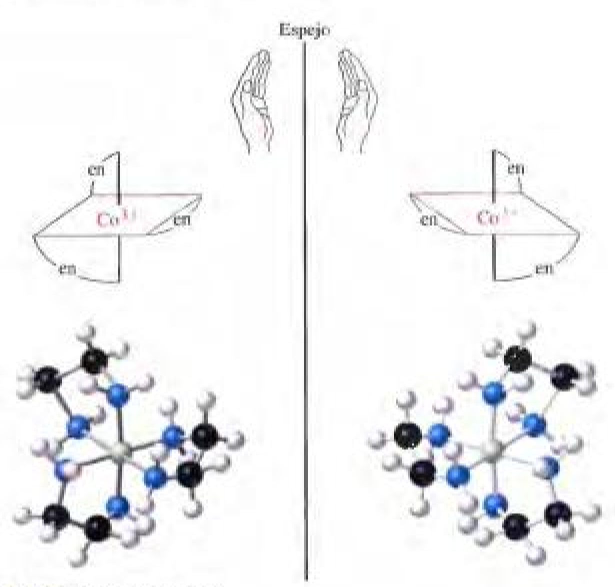


▲ FIGURA 25.7
Objetos superponibles y no superponibles, una caja cúbica abierta por arriba
(a) Puede poner la caja dentro de su imagen especular (hipotéticamente) de varias formas diferentes. **(b)** En cualquier forma que coloque la caja dentro de su imagen especular, las pegatinas no aparecerán en la misma posición. La caja y su imagen especular no son superponibles.

Isomería óptica

Para comprender la isomería óptica, necesitamos comprender la relación entre un objeto y su imagen especular. Las características del lado derecho del objeto aparecen en el lado izquierdo de su imagen especular y viceversa. Algunos objetos pueden girar de tal manera que sean *superponibles* con sus imágenes especulares pero otros objetos *no son superponibles* con sus imágenes especulares. Una pelota de tenis sin marcar es superponible sobre su imagen especular, pero una mano izquierda no es superponible con su imagen especular (mano derecha).

Considere la caja de cartón cúbica abierta por arriba representada en la Figura 25.7a. Hay muchas formas hipotéticas en las que la caja se puede superponer sobre su imagen especular. Ahora imagine que se coloca una pegatina distintiva en una esquina de un lado de la caja (*véase* la Figura 25.7b). En este caso no hay forma de que la caja y su imagen



▲ **FIGURA 25.8 Isómeros ópticos**
Las dos estructuras son imágenes especulares no superponibles. Como una mano derecha y una mano izquierda, una estructura no puede superponerse sobre la otra.

Animación sobre la quiralidad



Modelos de d-alanina de l-alanina

especular sean superponibles; son claramente diferentes. Esto es equivalente a decir que no hay forma de ponerse un guante de la mano izquierda en la mano derecha (no está permitido volverlo del revés).

Las dos estructuras del $[Co(en)_3]^{3+}$ dibujadas en la Figura 25.8 están relacionadas entre sí como lo están un objeto y su imagen en el espejo. Además las dos estructuras *no son superponibles*, como una mano izquierda y una derecha. Las dos estructuras representan dos iones complejos diferentes; son isómeros.

Las estructuras cuyas imágenes especulares no son superponibles se llaman **enantiómeros** y se dice que son **quirales**. (Las estructuras que son superponibles se llaman *aquirales*). Si bien otros tipos de isómeros pueden diferir apreciablemente en sus propiedades físicas y químicas, los enantiómeros tienen propiedades idénticas excepto en algunas situaciones especiales. Estas excepciones implican fenómenos que están directamente relacionados con la quiralidad, a nivel molecular; un ejemplo es la *actividad óptica*, descrita en la Figura 25.9.

▶ Un proceso basado en la quiralidad: la elección de un par de guantes en un cajón con guantes de tallas idénticas, 90 de la mano derecha y 10 para la mano izquierda.

Las interacciones entre un haz de luz polarizada y los electrones en un enantiómero hacen que gire el plano de la luz polarizada. Un enantiómero gira el plano de la luz polarizada hacia la derecha (en el sentido de las agujas del reloj) y se dice que es *dextrógiro* (designado por + o *d*). El otro enantiómero gira el plano de la luz polarizada en la misma medida pero hacia la izquierda (en sentido contrario a las agujas del reloj). Se dice que es *levógiro* (− o *l*). Debido a su capacidad para girar el plano de la luz polarizada, se dice que los enantiómeros son *ópticamente activos* y se nombran como **isómeros ópticos**.

▶ Los prefijos *dextro* y *levo* proceden de las palabras en latín *dexter*, derecho y *levo*, izquierdo.

Cuando se sintetiza un complejo ópticamente activo, se obtiene una mezcla de los dos isómeros ópticos (enantiómeros), como los dos isómeros $[Co(en)_3]^{3+}$ en la Figura 25.8. La rotación óptica de un isómero anula exactamente la otra. La mezcla, denominada *mezcla racémica* no produce rotación neta del plano de la luz polarizada. La separación de los isómeros *d* y *l* de una mezcla racémica se denomina *resolución*. Esta separación pue-

¿Está preguntándose...?

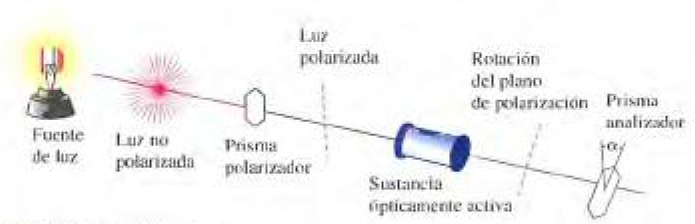
¿Cómo saber si una molécula es superponible con su imagen especular?

El ion complejo $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2Br_2]^+$ tiene cinco isómeros; uno de ellos se muestra a continuación, con su imagen especular. Para comprobar si la imagen especular es superponible con el original, imagine que la imagen especular gira 180° alrededor del eje vertical (H_2O—Cr—NH_3) de manera que los dos ligandos Br^- están en la misma posición que en la molécula original. Vemos que los ligandos NH_3 y H_2O que están en el mismo plano que los dos Br^-, cuando se comparan con la molécula original, se encuentran en posiciones invertidas. Por tanto la molécula y su imagen especular no son superponibles. La molécula puede ser ópticamente activa.

Espejo — Rotación de 180°



Animación sobre la actividad óptica.



▲ **FIGURA 25.9 Actividad óptica**
La luz de una fuente ordinaria consiste en ondas electromagnéticas que vibran en todos los planos; no está polarizada. Esta luz pasa a través de un polarizador, un material que suprime todas las ondas excepto las que vibran en un plano determinado. A continuación, el plano de polarización de la luz polarizada transmitida cambia al atravesar una sustancia ópticamente activa. El ángulo α en que ha sido girado el plano de polarización se obtiene mediante la rotación de un analizador (un segundo polarizador) hasta conseguir que toda la luz polarizada sea absorbida.

de producirse a veces, mediante reacciones químicas controladas por quiralidad, comportándose los dos enantiómeros de forma diferente. Muchos fenómenos de los seres vivos, como la eficacia de un medicamento, la actividad de una enzima y la capacidad de un microorganismo para favorecer una reacción, implican quiralidad. Volveremos a tratar la quiralidad en los Capítulos 27 y 28.

▲ **FIGURA 25.10 Estructuras hipotéticas para el ion $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$**
Si el ion complejo tiene esta estructura hexagonal debería tener *tres* isómeros diferentes, pero solamente existen dos isómeros: cis y trans.

Isomería y teoría de Werner

El estudio de la isomería jugó un papel fundamental en el desarrollo de la teoría de la química de la coordinación de Werner. Werner propuso que los complejos con número de coordinación 6 tenían una estructura octaédrica, pero también se propusieron otras posibilidades. Por ejemplo, la Figura 25.10 muestra una estructura hexagonal hipotética para el

compuesto $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$, semejante a la del benceno. Sin embargo esta estructura hexagonal requeriría la existencia de *tres* isómeros pero no se encontró nunca el tercer isómero; los dos únicos isómeros son los mostrados en la Figura 25.6. Una evidencia adicional directa se encontró con el descubrimiento de la isomería óptica en el ion tris(etilendiamina)cobalto(III) (*véase* la Figura 25.8). Ni la estructura hexagonal ni las estructuras alternativas pueden justificar esta isomería, pero sí la estructura octaédrica, como hemos podido comprobar. Werner tuvo éxito incluso al preparar un complejo octaédrico ópticamente activo con ligandos inorgánicos únicamente para evitar las objeciones de la actividad óptica del ion tris(etilendiamina)cobalto(III) debido a sus átomos de carbono y no a su estructura geométrica.

25.5 El enlace en los iones complejos. Teoría del campo cristalino

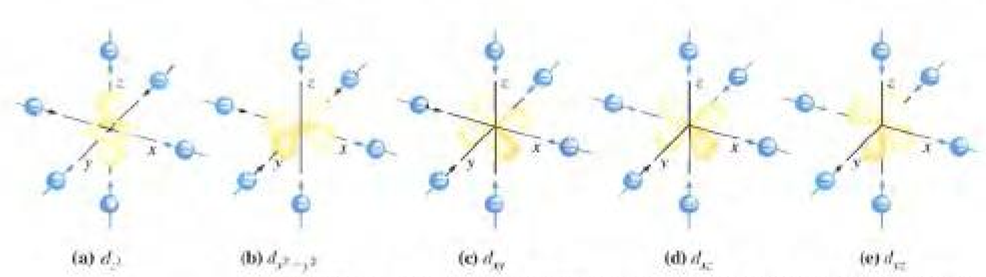
Las teorías del enlace químico que encontramos tan útiles en los primeros capítulos no son de mucha ayuda para explicar los colores característicos y las propiedades magnéticas de los iones complejos. En los iones metálicos de transición, necesitamos centrar nuestra atención en cómo se ven afectados los electrones de los orbitales *d* de un ion metálico cuando está formando un complejo. Una teoría que proporciona este enfoque y da una explicación a estas propiedades es la teoría del campo cristalino.

En la **teoría del campo cristalino** consideramos el enlace de un ion complejo como una atracción electrostática entre el núcleo del ion metálico central con carga positiva y los electrones de los ligandos. Se producen repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones del ion central. En particular, la teoría del campo cristalino se centra en las repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones *d* del ion central.

► La modificación de la teoría del campo cristalino simple que tiene en cuenta factores como el enlace covalente parcial metal-ligando, se denomina *teoría del campo ligando*. Con frecuencia este término se utiliza tanto para expresar la teoría del campo cristalino puramente electrostático como para sus modificaciones.

Primero, recuerde los orbitales *d* mostrados en la Figura 9.28: los cinco orbitales tienen la misma energía en un átomo o ion aislado, pero *se diferencian* en sus orientaciones espaciales. Uno de ellos, d_{z^2}, está dirigido a lo largo del eje *z*, y otro, $d_{x^2-y^2}$, tiene los lóbulos en la dirección de los ejes *x* e *y*. Los tres restantes tienen los lóbulos extendidos en las regiones entre los ejes perpendiculares *x*, *y*, *z*. En presencia de los ligandos, debido a las repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones *d*, los niveles de energía de los orbitales *d* del ion metálico central aumentan. Sin embargo, como veremos enseguida, no todos aumentan en la misma medida.

En la Figura 25.11 se representan seis aniones (ligandos) que se aproximan a un ion metálico central a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*. Esta dirección de aproximación conduce a



▲ **FIGURA 25.11 Aproximación de seis aniones a un ion metálico para formar un ion complejo con estructura octaédrica**
Los ligandos, aniones en este caso, se aproximan al ion metálico central a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*. La repulsión máxima se produce con los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ y sus energías aumentan. Las repulsiones con los otros orbitales *d* no son tan grandes. Se produce una diferencia de energía entre los dos grupos de orbitales *d*.



▲ **FIGURA 25.12 Desdoblamiento de los niveles de energía *d* en la formación de un ion complejo octaédrico**
Los niveles de energía de los orbitales d del ion central libre aumentan en presencia de los ligandos con respecto al nivel medio que se muestra, pero los cinco niveles se desdoblan en dos grupos.

un complejo octaédrico. Las repulsiones entre los electrones de los ligandos y los electrones de los orbitales d se refuerzan en la dirección de la aproximación frontal de los ligandos con los orbitales d_{z^2} (*véase* la Figura 25.11a) y $d_{x^2-y^2}$, (*véase* la Figura 25.11b). Estos dos orbitales, en presencia de los ligandos, tienen una energía mayor que la energía media de los orbitales d de un ion metálico central en el campo ligando. Para los otros tres orbitales, (d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, *véase* la Figura 25.11c-e), los ligandos se aproximan entre los lóbulos de los orbitales y hay una mayor estabilidad que en la aproximación frontal; la energía de estos orbitales es menor que la energía media de los orbitales d. La diferencia de energía entre los dos grupos de orbitales d se denomina *desplazamiento del campo cristalino* y se representa por el símbolo Δ (*véase* la Figura 25.12).

La desaparición de la degeneración de los orbitales d por el campo cristalino tiene importantes consecuencias en las configuraciones electrónicas de los iones de los metales de transición que tienen entre 4 y 7 electrones d. Considere el ion metálico de transición Cr^{2+} con una configuración d^4. Si asignamos los cuatro orbitales d a los orbitales de energía más baja, los primeros tres electrones van a los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} de acuerdo con la regla de Hund (*véase* la Sección 9.11), pero ¿qué pasa con el cuarto electrón? Según el método aufbau (*véase* la Sección 9.11) el electrón debe emparejarse con uno de los tres electrones que ya se encuentran en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}.

$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

↑↓ d_{xy} ↑ d_{xz} ↑ d_{yz}

La colocación del cuarto electrón en el nivel más bajo aporta una estabilidad extra (energía más baja) al complejo, pero parte de esta estabilidad se pierde porque se necesita energía, denominada **energía de emparejamiento** (P), para obligar al electrón a colocarse en un orbital ya ocupado por otro electrón. Otra alternativa sería asignar el electrón al orbital $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2}, evitando la energía de emparejamiento.

↑ $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

↑ d_{xy} ↑ d_{xz} ↑ d_{yz}

La colocación del cuarto electrón en el nivel superior requiere energía y se compensa la estabilidad extra que se adquiere al colocar los tres primeros electrones en el nivel más bajo. Emparejar o no emparejar, esa es la cuestión.

Tanto si el cuarto electrón se sitúa en el nivel más bajo y se empareja, como si se sitúa en el nivel más alto con el mismo espín que los tres primeros electrones, depende de la magnitud de Δ. Si Δ es mayor que la energía de emparejamiento *P*, se obtiene mayor estabilidad si el cuarto electrón se empareja con uno de los del nivel más bajo. Si Δ es menor que la energía de emparejamiento, se obtiene mayor estabilidad manteniendo los electrones desapareados. Así, para los complejos octaédricos de cromo(III) hay dos posibilidades para el número de electrones desapareados. En un caso hay cuatro electrones desapareados cuando $\Delta < P$; esta situación corresponde al número máximo de electrones desapareados y se indica como situación de **espín alto**. Los ligandos como el H_2O y el F^- producen solamente un pequeño desplazamiento de campo cristalino, conduciendo a complejos de espín alto; se dice que son *ligandos de campo débil*. Por ejemplo, el $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ es un complejo de campo débil. En el otro caso, cuando $\Delta > P$, hay dos electrones desapareados; esto corresponde al número mínimo de electrones desapareados y se indica como situación de **espín bajo**. Los ligandos como el NH_3 y el CN^- producen un desplazamiento de campo cristalino grande, conduciendo a complejos de espín bajo; se dice que son *ligandos de campo fuerte*. El $[Cr(CN)_6]^{4-}$ es un complejo de campo fuerte.

Existen estas dos posibilidades para los iones complejos porque el desplazamiento del campo cristalino y las energías de emparejamiento tienen valores pequeños y comparables. Al considerar las configuraciones electrónicas de los átomos se observa que el espaciado entre los niveles de energía es mucho mayor que la energía de emparejamiento. ▶

Los distintos ligandos pueden clasificarse en función de su capacidad para producir un desplazamiento de los niveles de energía *d*. Esta clasificación se conoce como **serie espectroquímica**.

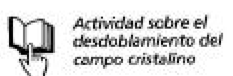
▶ La serie espectroquímica.

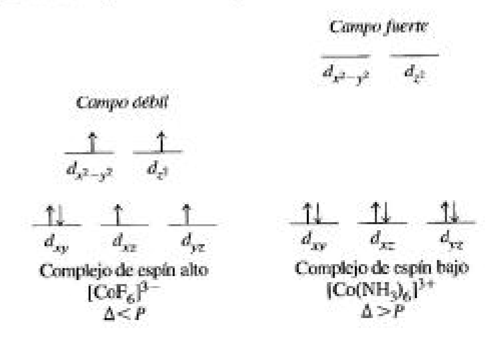
Campo fuerte
(Δ grande)

$CN^- > \underline{N}O_2^- > en > py \approx NH_3 > EDTA^{4-} > SC\underline{N}^- > H_2O >$
$ONO^- > ox^{2-} > OH^- > F^- > \underline{S}CN^- > Cl^- > Br^- > I^-$
(Δ pequeño)
Campo débil

El átomo subrayado indica el átomo dador.

Para resumir, considere los dos complejos de Co(III), $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. El ion F^- es un ligando de campo débil mientras que el NH_3 es un ligando de campo fuerte. Como el desdoblamiento de campo cristalino para el NH_3 es mayor que la energía de emparejamiento para el Co^{3+}, tenemos las siguientes situaciones.





Si llamamos Δ_o a la separación de energía para el complejo octaédrico, el valor relativo para el complejo tetraédrico es 0,44 Δ_o y para el complejo plano-cuadrado, 1,74 Δ_o. El desdoblamiento entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ en un complejo plano-cuadrado es Δ_o, igual que para un complejo octaédrico porque estos orbitales se ven igualmente afectados por las repulsiones de los ligandos en ambos complejos. ▶

Hasta ahora hemos considerado los complejos octaédricos. En la formación de iones complejos con otras estructuras geométricas, los ligandos se aproximan desde diferentes posiciones y producen diferentes modelos de desdoblamientos del nivel de energía *d*. La Figura 25.13 muestra el modelo para los complejos tetraédricos y la Figura 25.14 para los complejos plano-cuadrados. Cuando comparamos complejos hipotéticos de diferentes estructuras con las mismas combinaciones de ligandos, iones metálicos y distancias ligando-metal, se encuentra que la mayor separación de energía de los niveles *d* corresponde al complejo plano-cuadrado, y la menor, al complejo tetraédrico.



¿Está preguntándose...?

¿Los dos grupos de orbitales se desdoblan igualmente con respecto a la energía media de los orbitales *d*?

La respuesta es no. La razón es que la energía total debe ser constante. Si consideramos un ion d^{10} como el Zn^{2+} en un campo octaédrico, la desestabilización debida a los cuatro electrones en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} debe compensarse con la estabilización ganada por los seis electrones en los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Esto requiere que

$$(6 \times \text{la energía de los orbitales } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) + (4 \times \text{la energía de } d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) = 0$$

Es decir, la energía ganada es igual a la energía perdida. Además, la diferencia de energía entre los orbitales es

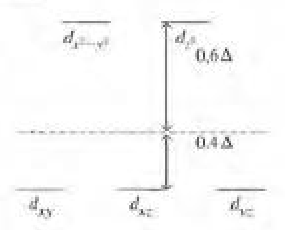
$$(\text{la energía de } d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) - (\text{la energía de los orbitales } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) = \Delta$$

Para satisfacer estas dos relaciones, es necesario que

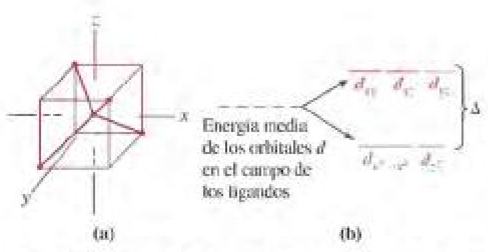
$$\text{la energía de los orbitales } d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} = -0{,}4\ \Delta$$

$$\text{la energía de } d_{x^2-y^2}, d_{z^2} = 0{,}6\ \Delta$$

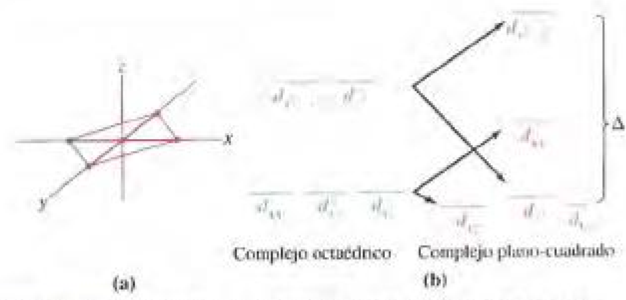
El desdoblamieto es el siguiente.



El desdoblamiento de los dos grupos de orbitales con respecto a la energía media de los orbitales *d*, no es el mismo.



▲ **FIGURA 25.13 Desdoblamiento del campo cristalino en un ion complejo tetraédrico**
(a) Las posiciones de unión de los ligandos a un ion metálico conducen a la formación de un ion complejo tetraédrico. **(b)** La interferencia con los orbitales *d* dirigidos a lo largo de los ejes *x*, *y*, *z*, no es tan grande como con los que se encuentran entre los ejes (véase la Figura 25.11). Como consecuencia de esto, el modelo de desdoblamiento del campo cristalino es el inverso del correspondiente a un complejo octaédrico.

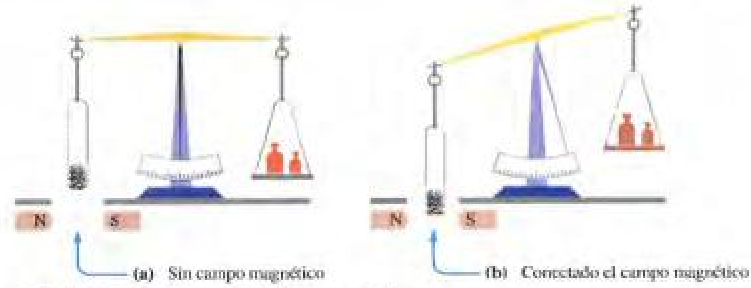


▲ **FIGURA 25.14 Comparación del desdoblamiento del campo cristalino en un complejo plano-cuadrado y en uno octaédrico**
(a) Las posiciones de unión de los ligandos a un ion metálico conducen a la formación de un complejo plano-cuadrado. **(b)** El desdoblamiento del nivel de energía d en un complejo plano-cuadrado puede relacionarse con el del complejo octaédrico. Como no hay ligandos a lo largo del eje z en un complejo plano-cuadrado, deberíamos esperar que la repulsión entre los ligandos y los electrones d_{z^2} sea mucho menor que en un complejo octaédrico. El nivel de energía d_{z^2} es considerablemente más bajo que el del complejo octaédrico. De forma semejante, los niveles de energía de los orbitales d_{xz} y d_{yz} son ligeramente más bajos porque los electrones en estos orbitales están concentrados en planos perpendiculares al del complejo plano-cuadrado. La energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ aumenta, debido a que los ejes x e y representan la dirección de aproximación de cuatro ligandos al ion central. La energía del orbital d_{xy} también aumenta porque este orbital se encuentra en el plano de los ligandos en el complejo plano-cuadrado.

25.6 Propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación y teoría del campo cristalino

El paramagnetismo de la molécula diatómica de oxígeno se ilustró de forma espectacular en el Capítulo 11 (*véase* la Sección 11.2) mediante la interacción de oxígeno líquido con los polos de un imán potente. El origen del paramagnetismo es la existencia de electrones desapareados en la molécula. Los compuestos de coordinación de los metales de transición muestran varios grados de paramagnetismo y también pueden ser diamagnéticos. Una sustancia paramagnética es atraída y una sustancia diamagnética es repelida por un campo magnético. Una forma directa de medir las propiedades magnéticas es pesar una sustancia "dentro" y "fuera" de un campo magnético, como se ilustra en la Figura 25.15. La masa de la sustancia es la misma independientemente de sus propiedades magnéticas. Sin embargo, si la sustancia es diamagnética, es ligeramente repelida por un campo magnético y *pesa* menos dentro del campo.

La variación del peso de una sustancia en el campo magnético depende del número de electrones desapareados. En la sección anterior, vimos que un complejo d^n de espín alto tiene más electrones desapareados que un complejo d^n de espín bajo. Por tanto, la medida de la variación de peso del complejo en un campo magnético nos permite determinar si un complejo es de espín alto o bajo. Las propiedades magnéticas de un complejo dependen de la magnitud del desdoblamiento del campo cristalino. Los ligandos de campo fuerte tienden a formar complejos de espín bajo, débilmente paramagnéticos, o incluso diamagnéticos. Los ligandos de campo débil tienden a formar complejos de espín alto y fuertemente paramagnéticos. Los resultados de la medida de las propiedades paramagnéticas de los compuestos de coordinación pueden interpretarse a partir de la teoría del campo cristalino, como se demostró en los Ejemplos 25.4 y 25.5.



▲ FIGURA 25.15 **Ilustración del paramagnetismo**
(a) Se pesa una muestra en ausencia de un campo magnético. **(b)** Cuando se conecta el campo, se altera la situación de equilibrio. La muestra aumenta de peso debido a que ahora está sometida a dos fuerzas atractivas: la fuerza de la gravedad y la fuerza de interacción entre el campo magnético externo y los electrones desapareados.

EJEMPLO 25.4

Utilización de la serie espectroquímica para predecir propiedades magnéticas. ¿Cuántos electrones desapareados espera encontrar en el complejo octaédrico $[Fe(CN)_6]^{3-}$?

Solución



Actividad sobre la teoría del campo cristalino de las propiedades magnéticas

El átomo de Fe tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^6 4s^2$. El ion Fe^{3+} tiene la configuración $[Ar]3d^5$. El CN^- es un ligando de campo fuerte. Como la separación de energía de los niveles *d* del ion metálico producida por este ligando es grande, es de esperar que todos los electrones se encuentren en el nivel de energía más bajo. Habría solamente un electrón desapareado.



Ejemplo práctico A: ¿Cuántos electrones desapareados espera encontrar en el complejo octaédrico $[MnF_6]^{2-}$?

Ejemplo práctico B: ¿Cuántos electrones desapareados espera encontrar en el complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$? ¿Espera encontrar más, menos o el mismo número de electrones desapareados que en el complejo octaédrico $[Co(H_2O)_6]^{2+}$?

EJEMPLO 25.5

Utilización de la teoría del campo cristalino para predecir la estructura de un complejo a partir de sus propiedades magnéticas. Se encuentra que el ion complejo $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es diamagnético. Utilice los conceptos de la teoría del campo cristalino para hacer predicciones sobre su probable estructura.

Solución

Podemos eliminar la estructura octaédrica porque el número de coordinación es 4 (no 6). La elección está entre la estructura tetraédrica y la plano-cuadrada.

La configuración electrónica del Ni es $[Ar]3d^8 4s^2$ y del Ni(II) es $[Ar]3d^8$. Como el ion complejo es diamagnético, todos los electrones $3d$ deben estar apareados. Vamos a ver cómo se podrían distribuir estos electrones $3d$ si la estructura fuera tetraédrica (*recuerde* la Figura 25.13). Se podrían colocar cuatro electrones (todos apareados) en los dos niveles d más bajos. Entonces se podrían distribuir los cuatro electrones restantes entre los tres niveles más altos de orbitales d. Dos de los electrones estarían desapareados y el ion complejo sería paramagnético.

ENERGÍA

d_{xy} ↑↓ d_{xz} ↑ d_{yz} ↑

$d_{x^2-y^2}$ ↓↑ d_{z^2} ↓↑

Como la estructura tetraédrica sería paramagnética, concluimos que la estructura del ion diamagnético $[Ni(CN)_4]^{2-}$ debe ser plano-cuadrada. Vamos a demostrar también que ésta es una conclusión razonable sobre la base del diagrama de niveles de energía de los orbitales d para un complejo plano-cuadrado (*recuerde* la Figura 25.14). Primero se llenan los tres orbitales de energía más baja con electrones (seis), y después se supone que la separación de energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ es suficientemente grande para que los dos últimos electrones permanezcan apareados en el orbital d_{xy}. Esto corresponde a un ion complejo diamagnético.

ENERGÍA

$d_{x^2-y^2}$

d_{xy} ↑↓

d_{xz} ↑↓ d_{z^2} ↑↓ d_{yz} ↑↓

Ejemplo práctico A: El ion complejo $[Co(CN)_4]^{2-}$ es paramagnético con tres electrones desapareados. Utilice los conceptos de la teoría del campo cristalino para hacer predicciones sobre su estructura probable.

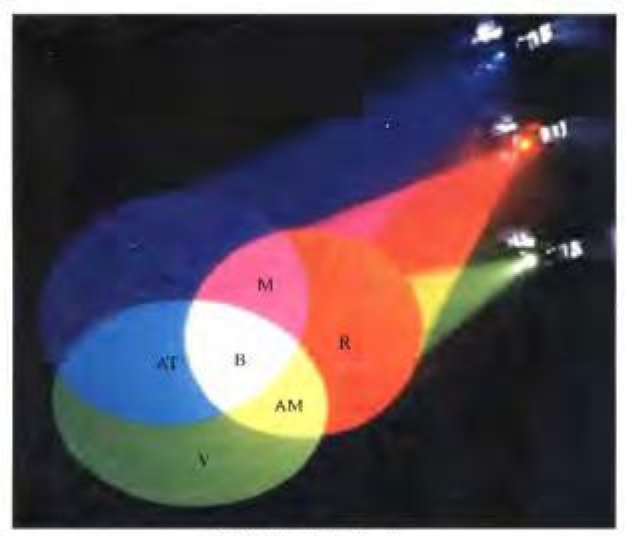
Ejemplo práctico B: ¿Debe esperar que el $[Cu(NH_3)_4]^{2-}$ sea diamagnético o paramagnético? ¿Puede utilizar esta información sobre las propiedades magnéticas del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ para ayudarle a establecer si su estructura es tetraédrica o plano-cuadrada? Justifique su respuesta.

25.7 El color y los colores de los complejos

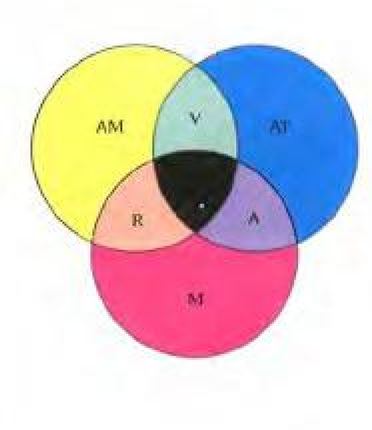
Para ayudarnos a comprender la naturaleza del color, vamos a considerar las dos situaciones de mezclas de colores que se muestran en la Figura 25.16. La Figura 25.16a representa la mezcla *aditiva*. Es el tipo de mezcla de color que se produce cuando se superponen manchas de luz coloreadas. Por el contrario, la Figura 25.16b, representa la mezcla *sustractiva*. Es el tipo de mezcla de color que se produce cuando se mezclan pigmentos de pintura o disoluciones coloreadas.

▶La mezcla aditiva de colores se utiliza en los monitores de color y las pantallas de televisión en color. La mezcla sustractiva de color se ha utilizado para todas las fotografías y dibujos de este texto.

Para la mezcla aditiva de haces de luz en la Figura 25.16a definimos los **colores primarios** como tres colores que combinados producen luz blanca (B). En la figura, se han elegido el *rojo* (R), *verde* (V) y *azul* (A), y podemos representar la suma como R + V + A = B. Los **colores secundarios** son los que se producen por combinación de dos colores primarios. La Figura 25.16a indica que los colores secundarios son *amarillo* (AM = R + V), *azul turquesa* (AT = V + A), y *malva* (M = A + R).



(a) Mezcla aditiva de color



(b) Mezcla sustractiva de color

▲ FIGURA 25.16 **La mezcla de colores**
(a) La mezcla aditiva de tres haces de luz coloreada: rojo (R), verde (V) y azul (A). Los colores secundarios, amarillo (AM), azul turquesa (AT) y malva (M), se producen en regiones en las que solapan dos de los haces. El solapamiento de los tres haces produce luz blanca (B). (b) La mezcla sustractiva de tres pigmentos con los colores primarios malva (M), amarillo (AM) y azul turquesa (AT). Aquí, los colores secundarios, rojo (R), verde (V) y azul (A), se forman cuando se mezclan dos de los colores primarios. Una mezcla de los tres colores primarios produce un color marrón oscuro a negro. Cuando se imprime a cuatro colores, como en este libro, y con impresoras de color en sistemas de computadora, las tintas básicas utilizadas son malva, amarillo, azul turquesa y negro. En las fotografías y dibujos de este libro, puntos muy pequeños de estos cuatro colores básicos impresos por separado y en varias combinaciones, producen las imágenes coloreadas que usted ve. (Con una lupa, puede ver puntos individuales de color).

Cada color secundario es un **color complementario** de uno de los colores primarios. De nuevo, en la Figura 25.16a, el azul turquesa (AT) es el color complementario del rojo (R); el malva (M) del verde (V); y el amarillo (AM) del azul (A). La Figura 25.16a muestra que cuando se mezclan un color primario y su color complementario, el resultado es luz blanca. Podemos verlo de la forma siguiente: como el azul turquesa, por ejemplo, es a su vez la combinación de dos de los colores primarios, verde y azul (AT = V + A), la combinación de azul turquesa y rojo (AT + R) es la misma que la combinación de los tres colores primarios: V + A + R = B.

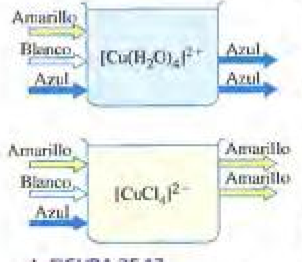
En la mezcla sustractiva de color, algunas de las longitudes de onda de la luz blanca son eliminadas por absorción, y la luz reflejada (por ejemplo desde una superficie pintada o tejido coloreado) o luz transmitida (como se ve a través de un cristal o una disolución) es deficiente en algunas longitudes de onda. La luz reflejada o transmitida es coloreada. En la mezcla sustractiva de color (*véase* la Figura 25.16b), podemos de nuevo definir los colores primarios, secundarios y complementarios. En este caso vamos a elegir los colores *malva* (M), *amarillo* (AM) y *azul turquesa* (AT) como los colores primarios; y *verde* (V), *azul* (A) y *rojo* (R) como los colores secundarios. Si un material absorbe los tres colores primarios, no queda prácticamente luz para ser reflejada o transmitida y el material se muestra negro o casi negro. Si un material absorbe un color, primario o

secundario, la luz reflejada o transmitida es el color complementario. Así, un suéter malva tiene este color porque el tinte que contiene absorbe mucho la luz verde y refleja luz malva, el complementario del verde. Una disolución de un colorante alimentario rojo tiene este color porque el colorante absorbe luz azul turquesa y transmite rojo.

Ahora vamos a dirigir nuestra atención, de forma particular, a las disoluciones coloreadas. Las disoluciones coloreadas contienen especies que pueden absorber fotones de luz visible y utilizan la energía de estos fotones para excitar los electrones de estas especies a niveles de energía más altos. Las energías de los fotones deben coincidir con las diferencias de energía con las que los electrones deben ser excitados. Como las energías de los fotones están relacionadas con las frecuencias (y longitudes de onda) de la luz (recuerde la ecuación de Planck: $E = h\nu$), sólo algunas longitudes de onda son absorbidas cuando la luz blanca pasa a través de la disolución. La luz emergente, al perder algunas longitudes de onda, ya no es blanca, es coloreada.

Los iones que tienen (1) una configuración electrónica de gas noble, (2) la capa más externa con 18 electrones, o (3) la configuración de "18 + 2" (18 electrones en la capa $n - 1$ y dos en la n o capa más externa), no tienen transiciones electrónicas en el intervalo de energía correspondiente a la luz visible. La luz blanca pasa a través de estas disoluciones sin que se produzca ninguna absorción; estos iones son incoloros en disolución. Son ejemplos los iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos, los iones haluro, Zn^{2+}, Al^{3+} y Bi^{3+}.

El desdoblamiento del campo cristalino de los niveles de energía *d* produce diferencias de energía Δ, que justifican los colores de los iones complejos. La excitación de un electrón desde un nivel *d* más bajo a otro más alto procede de la absorción de las componentes apropiadas de la luz blanca; la luz transmitida es coloreada. El resultado de la sustracción de un color de la luz blanca, es la obtención del color complementario. Una disolución que contiene $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ absorbe con más intensidad en la región del amarillo del espectro (alrededor de 580 nm). Las longitudes de onda de la luz transmitida se combinan para producir el color *azul*. Así, las disoluciones acuosas de compuestos de cobre(II) normalmente tienen un color azul característico. En presencia de concentraciones altas de Cl^-, el cobre (II) forma el ion complejo $[CuCl_4]^{2-}$. Esta especie absorbe con mucha intensidad en la región azul del espectro. La luz transmitida, y por tanto el color de la disolución, es *amarilla*. En la Figura 25.17 se representa la absorción de luz por estas disoluciones. En la Tabla 25.5 se dan los colores de algunos iones complejos de cromo. En la Figura 25.18 se muestran los colores de seis compuestos de coordinación de Co(III).



▲ **FIGURA 25.17**
Absorción y transmisión de la luz
El ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ absorbe en la región amarilla del espectro y transmite luz azul. El ion $[CuCl_4]^{2-}$ absorbe en la región azul del espectro y transmite luz amarilla.

TABLA 25.5 Compuestos de coordinación de Cr^{3+} y sus colores

Isómero	Color
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Violeta
$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$	Azul-verde
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Amarillo
$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$	Morado

EJEMPLO 25.6

Relación entre los colores de los complejos y la serie espectroquímica. En la Tabla 25.5 se indica el color violeta para el $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ y amarillo para el $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Justifique esta diferencia de color.

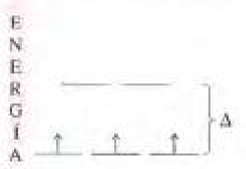
Solución

Los hechos básicos que debemos considerar son: ambos complejos de cromo(III) de la Tabla 25.5 son octaédricos y la configuración electrónica del Cr^{3+} es $[Ar]3d^3$. A partir de estos datos podemos construir el diagrama de niveles de energía que se muestra a continuación. Los tres

$[Co(NO_2)(NH_3)_5](NO_3)_2$
$[CoI(NH_3)_5](NO_3)_2$
$[CoBr(NH_3)_5](NO_3)_2$
$[Co(SO_4)(NH_3)_5]NO_3$
$[CoCl(NH_3)_5](NO_3)_2$
$[Co(CO_3)(NH_3)_5]NO_3$

▲ **FIGURA 25.18 Efecto de los ligandos sobre el color de los compuestos de coordinación**
Estos compuestos constan todos de un ion complejo de cobalto con índice de coordinación seis en combinación con iones nitrato. En cada caso, el ion complejo tiene cinco moléculas de NH_3 y otro grupo como ligandos.

electrones desapareados se encuentran en los tres orbitales *d* de energía más baja. Cuando se absorbe un fotón de luz, un electrón pasa desde el nivel de energía más bajo a uno más alto. La cantidad de energía necesaria para esta transición depende de la separación de niveles de energía, Δ.



De acuerdo con la serie espectroquímica, el NH_3 produce un desdoblamiento mayor que el H_2O del nivel de energía *d*. Se podría esperar que el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ absorba luz de una longitud de onda *más corta* (mayor energía) que el $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Así, el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ absorbe en la región violeta del espectro, y la luz transmitida es *amarilla*. El $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe en la región amarilla del espectro, entonces la luz transmitida es *violeta*.

Ejemplo práctico A: El color del $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ es rosa, mientras que el del $[CoCl_4]^{2-}$ tetraédrico es azul. Justifique esta diferencia de color.

Ejemplo práctico B: Uno de los siguientes sólidos tiene color amarillo y el otro, verde: $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Indique cuál es el amarillo y cuál el verde. Justifique su razonamiento.

25.8 Algunos aspectos de los equilibrios de los iones complejos

En el Capítulo 19 vimos que la formación de iones complejos puede tener un gran efecto sobre la solubilidad de las sustancias, así como en la capacidad del $NH_3(aq)$ para disolver mayores cantidades de AgCl(s). Para calcular la solubilidad del AgCl(s) en $NH_3(aq)$, fue necesario utilizar la constante de formación, K_f, del $[Ag(NH_3)_2]^+$. Las Ecuaciones 25.1 y 25.2 ilustran cómo se calculan las constantes de formación en el Capítulo 19, con el $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ como ejemplo.

$$Zn^{2+}(aq) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq) \qquad (25.1)$$

$$K_f = \frac{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = 4{,}1 \times 10^8 \qquad (25.2)$$

De hecho, los cationes en disolución acuosa existen fundamentalmente en forma *hidratada*. Es decir, el $Zn^{2+}(aq)$ es en realidad $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Como resultado, cuando las moléculas de NH_3 se unen al Zn^{2+} para formar un ion complejo ammino, no entran en una esfera de coordinación vacía. Las moléculas de NH_3 deben desplazar a las moléculas de H_2O, y esto se lleva a cabo en etapas. La reacción

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+} + H_2O \tag{25.3}$$

para la que

$$K_1 = \frac{[[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_4]^{2+}][NH_3]} = 3{,}9 \times 10^2 \tag{25.4}$$

es seguida por

$$[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O \tag{25.5}$$

para la que

$$K_2 = \frac{[[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}][NH_3]} = 2{,}1 \times 10^2 \tag{25.6}$$

y así sucesivamente.

El valor de K_1 en la Ecuación (25.4) con frecuencia se designa como β_1 y se denomina constante de formación del ion complejo $[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}$. La formación de $[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ se representa por la *suma* de las Ecuaciones (25.3) y (25.5),

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + 2\,H_2O \tag{25.7}$$

y la constante de formación β_2, a su vez, viene dada por el *producto* de las Ecuaciones (25.4) y (25.6).

$$\beta_2 = \frac{[[Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}]}{[[Zn(H_2O)_4]^{2+}][NH_3]^2} = K_1 \times K_2 = 8{,}2 \times 10^4 \tag{25.8}$$

Para el siguiente ion en la serie, $[Zn(H_2O)(NH_3)_3]^{2+}$, $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$. Para el último término, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$, y este producto de términos era lo que llamábamos constante de formación en la Sección 19.8 y que se encuentra como K_f en la Tabla 19.2. En la Tabla 25.6 se presentan otras constantes de formación en etapas.

RECUERDE que hay una relación entre el producto de constantes de equilibrio y la suma de valores de ΔG°. Por tanto cuando un valor total de ΔG° se utiliza para evaluar K_e,
ΔG° (total)
$= \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ + \ldots$
$= -RT\ln K_1 - RT\ln K_2 - RT\ln K_3 - \ldots$
$= -RT\ln(K_1 \times K_2 \times K_3 \ldots)$
$= -RT\ln\beta_n = -RT\ln K_f$. ▶

TABLA 25.6 Constantes de formación total (estabilidad) y de las etapas para varios iones complejos

Ion metálico	Ligando	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	β_n (o K_f)[a]
Ag^+	NH_3	$2{,}0 \times 10^3$	$7{,}9 \times 10^3$					$1{,}6 \times 10^7$
Zn^{2+}	NH_3	$3{,}9 \times 10^2$	$2{,}1 \times 10^2$	$1{,}0 \times 10^2$	$5{,}0 \times 10^1$			$4{,}1 \times 10^8$
Cu^{2+}	NH_3	$1{,}9 \times 10^4$	$3{,}9 \times 10^3$	$1{,}0 \times 10^3$	$1{,}5 \times 10^2$			$1{,}1 \times 10^{13}$
Ni^{2+}	NH_3	$6{,}3 \times 10^2$	$1{,}7 \times 10^2$	$5{,}4 \times 10^1$	$1{,}5 \times 10^1$	5,6	1,1	$5{,}3 \times 10^8$
Cu^{2+}	en	$5{,}2 \times 10^{10}$	$2{,}0 \times 10^9$					$1{,}0 \times 10^{20}$
Ni^{2+}	en	$3{,}3 \times 10^7$	$1{,}9 \times 10^6$	$1{,}8 \times 10^4$				$1{,}1 \times 10^{18}$
Ni^{2+}	EDTA	$4{,}2 \times 10^{18}$						$4{,}2 \times 10^{18}$

En muchas tablas de la bibliografía química los datos de las constantes de formación se presentan como logaritmos, es decir, $\log K_1$, $\log K_2$, ..., y $\log\beta_n$.

[a] El valor de β_n que se incluye es para el número mostrado de etapas, es decir, para $[Ag(NH_3)_2]^+$, $\beta_2 = K_f = K_1 \times K_2$; para $[Ni(en)_3]^{2+}$, $\beta_3 = K_f = K_1 \times K_2 \times K_3$; y para $[Ni(EDTA)]^{2-}$, $\beta_1 = K_f = K_1$.

El mayor valor numérico de K_1 para la reacción (25.3) indica que el Zn^{2+} tiene mayor afinidad por el NH_3 (una base de Lewis más fuerte) que por el H_2O. El desplazamiento de las moléculas de ligando H_2O por las de NH_3 ocurre incluso si el número de moléculas de NH_3 presentes en la disolución acuosa es más pequeño que el número de moléculas de H_2O, como en $NH_3(aq)$ diluido. La disminución regular de los sucesivos valores de K en los procesos de desplazamiento, al menos para los desplazamientos que implican moléculas neutras como ligandos, es debido en parte a factores estadísticos. Una molécula de NH_3 tiene mayor probabilidad de sustituir a una molécula de H_2O en el $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, donde cada posición de coordinación está ocupada por H_2O, que en el $[Zn(H_2O)_3NH_3]^{2+}$, donde una de las posiciones ya está ocupada por NH_3. Además, una vez que el grado de sustitución del NH_3 por el H_2O ha sido grande, aumenta la posibilidad de sustitución de las moléculas de H_2O en lugar de las de NH_3 en una reacción inversa; de nuevo esto tiende a reducir el valor de K. Si hay irregularidades en los sucesivos valores de K, con frecuencia es debido a un cambio en la estructura del ion complejo en algún punto de la serie de las reacciones de desplazamiento.

Si en un proceso de sustitución el ligando es polidentado, desplaza tantas moléculas de H_2O como posiciones de unión. Así, la etilendiamina (en) desplaza a las moléculas de H_2O en el $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ dos cada vez, en tres etapas. La primera etapa es

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftharpoons [Ni(en)(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \qquad K_1(\beta_1) = 3{,}3 \times 10^7 \qquad (25.9)$$

En la Tabla 25.6 se puede observar que los iones complejos con ligandos polidentados tienen constantes de formación mucho mayores que las de los ligandos monodentados. Por ejemplo, K_f (es decir, β_3) para el $[Ni(en)_3]^{2+}$ es $1{,}1 \times 10^{18}$, mientras que K_f, (es decir, β_6) para el $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es $5{,}3 \times 10^8$. La estabilidad adicional de los quelatos sobre los complejos con ligandos monodentados se conoce como **efecto de quelación (o quelato).** En parte, podemos atribuir este efecto al aumento de entropía asociada con la quelación. En el desplazamiento de H_2O por moléculas de NH_3, la variación de entropía es pequeña [dos partículas en cada lado de una Ecuación como (25.3)]. Sin embargo, una molécula de etilendiamina desplaza *dos* moléculas de H_2O [dos partículas a la izquierda y tres a la derecha de la Ecuación (25.9)]. El valor positivo mayor de ΔS° para el desplazamiento por etilendiamina significa un valor más negativo de ΔG° y un valor mayor de K.

25.9 Reacciones ácido-base de los iones complejos

Hemos descrito la formación de iones complejos en función de ácidos y bases de Lewis. Los iones complejos también pueden presentar propiedades ácido-base en el sentido de Brønsted-Lowry, es decir, pueden actuar como dadores o aceptores de protones. La Figura 25.19

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

$$\left[Fe(H_2O)_6\right]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \left[Fe(OH)(H_2O)_5\right]^{2+} + H_3O^+$$

Transferencia de H^+

▲ **FIGURA 25.19 Ionización del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$**

representa la ionización del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ como un ácido. En el ion hexaacuohierro(III), un protón de una molécula *ligando* de agua se transfiere a una molécula de agua *disolvente*. El ligando H_2O se convierte en OH^-.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [FeOH(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+ \qquad K_{a_1} = 9 \times 10^{-4} \qquad (25.10)$$

La segunda etapa de ionización es

$$[FeOH(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+ + H_3O^+ \qquad K_{a_2} = 5 \times 10^{-4} \qquad (25.11)$$

A partir de estos valores de K_a vemos que el Fe^{3+}(aq) es bastante ácido (comparado por ejemplo con el ácido acético, con $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$). Para impedir la ionización (hidrólisis) del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, necesitamos mantener un pH bajo por adición de ácidos tales como HNO_3 o $HClO_4$. El ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es de color violeta, pero las disoluciones acuosas de Fe^{3+}(aq) generalmente son amarillas debido a la presencia de iones complejos hidroxo.

Los iones Cr^{3+} y Al^{3+} se comportan de forma similar al Fe^{3+}, excepto que con ellos la formación del ión complejo hidroxo puede continuar hasta formarse los aniones complejos. Los compuestos $Cr(OH)_3$ y $Al(OH)_3$, como hemos observado previamente, son solubles en disoluciones alcalinas así como en disoluciones ácidas; son anfóteros.

En cuanto a la fuerza como ácidos de los iones complejos acuo, un factor crítico es la razón carga-radio del ion metálico central. Así el ion Fe^{3+}, pequeño con carga alta, atrae a los electrones de un enlace O—H en una molécula ligando de agua con más fuerza que el Fe^{2+}. Por tanto, el $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es un ácido más fuerte ($K_{a_1} = 9 \times 10^{-4}$) que el $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ($K_{a_1} = 1 \times 10^{-7}$).

25.10 Consideraciones cinéticas

Cuando añadimos NH_3(aq) a una disolución que contiene Cu^{2+}, vemos un cambio de color, de azul pálido a azul muy oscuro. La reacción implica moléculas de NH_3 desplazando a moléculas de H_2O como ligandos.

$$\underset{\text{(azul pálido)}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{(azul muy oscuro)}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + 4\,H_2O$$

Esta reacción se produce muy rápidamente, tan rápidamente como puedan juntarse los reactivos. La adición de HCl(aq) a una disolución acuosa de Cu^{2+} produce un cambio de color inmediato de azul pálido a verde, o incluso amarillo si el HCl(aq) está suficientemente concentrado.

$$\underset{\text{(azul pálido)}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4\,Cl^- \longrightarrow \underset{\text{(amarillo)}}{[CuCl_4]^{2-}} + 4\,H_2O$$

▶ Los términos *lábil* e *inerte* no están relacionados con las estabilidades termodinámicas de los iones complejos o con las constantes de equilibrio para las reacciones de sustitución de los ligandos. Los términos son *cinéticos*, y se refieren a las velocidades a las que se intercambian los ligandos.

Los iones complejos en los que los ligandos pueden intercambiarse rápidamente se dice que son **lábiles**. Los iones $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ y $[CuCl_4]^{2-}$ son todos lábiles (*véase* la Figura 25.20).

En disoluciones recientemente preparadas de $CrCl_3$(aq) el ion *trans*-$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ produce un color verde, pero que gradualmente se vuelve violeta (*véase* la Figura 25.21). Este cambio de color procede del intercambio muy lento de ligandos H_2O por Cl^-. Un ion complejo que intercambia los ligandos lentamente se dice que es *no lábil*, o **inerte**. En general, los iones complejos de la primera serie de transición, excepto los de Cr(III) y Co(III), son cinéticamente lábiles. Los de la segunda y tercera serie de transición son en general cinéticamente inertes. Que un ion complejo sea lábil o inerte influye en la facilidad para estudiarlo. Los iones inertes son más fáciles de obtener y caracterizar, y esto puede explicar por qué los primeros estudios de iones complejos se basaron en el Cr(III) y el Co(III).



▲ FIGURA 25.20 **Iones complejos lábiles**
El intercambio de ligandos en la esfera de coordinación del Cu^{2+} tiene lugar muy rápidamente. La disolución del extremo izquierdo se ha formado disolviendo $CuSO_4$ en HCl(aq) concentrado. Su color amarillo es debido al ion $[CuCl_4]^{2-}$. Al añadir una pequeña cantidad de agua, la mezcla de los iones $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ y $[CuCl_4]^{2-}$ proporciona un color amarillo verdoso. Cuando se disuelve en agua $CuSO_4$, se forma una disolución azul clara del ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Las moléculas de NH_3 desplazan fácilmente a las moléculas de H_2O como ligandos y proporcionan un color azul oscuro del ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (en el extremo derecha).

25.11 Aplicaciones de la química de coordinación

Las aplicaciones de la química de coordinación son numerosas y variadas. Se pueden encontrar en un amplio campo, desde la química analítica hasta la bioquímica. En esta sección, unos ejemplos breves nos dan idea de esta diversidad.

Hidratos



▲ FIGURA 25.21
Iones complejos inertes
El sólido verde $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ proporciona la disolución acuosa verde de la izquierda. El color es debido al ion *trans*-$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. Un intercambio lento de los ligandos H_2O por Cl^- conduce a una disolución violeta del ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ en uno o dos días (derecha).

Cuando un compuesto cristaliza en una disolución acuosa de sus iones, los cristales obtenidos se suelen encontrar hidratados. Un hidrato es una sustancia que tiene un número fijo de moléculas de agua asociadas en su fórmula unidad. En algunos casos las moléculas de agua son ligandos enlazados directamente al ion metálico. El compuesto de coordinación $[Co(H_2O)_6](ClO_4)_2$ se puede representar como el hexahidrato, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. En el hidrato $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, hay cuatro moléculas de H_2O asociadas con cobre en el ion complejo $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ y la quinta con el anión SO_4^{2-} a través de un enlace de hidrógeno. Otra posibilidad para la formación del hidrato es que las moléculas de agua puedan incorporarse en posiciones definidas en el cristal sólido pero no asociadas con ningún catión o anión particular, como en el $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Esto se llama *agua de cristalización o agua reticular*. Por último, parte del agua puede estar coordinada a un ion y otra parte puede ser agua reticular, como parece ser el caso de las alúminas, como el $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Estabilización de los estados de oxidación

El potencial de electrodo estándar para la reducción de Co(III) a Co(II) es

$$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq) \qquad E^\circ = +1.82\ V$$

Este valor grande y positivo indica que el Co^{3+}(aq) es un agente oxidante fuerte, suficientemente fuerte como para oxidar el agua a O_2(g).

$$4\,Co^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Co^{2+}(aq) + 4\,H^+ + O_2(g) \qquad E^\circ_{cel} = +0.59\ V \qquad (25.12)$$

Sin embargo, uno de los iones complejos caracterizados en este capítulo ha sido el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Este ion es estable en disolución acuosa, aunque contiene cobalto en el es-

tado de oxidación +3. La reacción (25.12) no se produce si la concentración de Co^{3+} es suficientemente baja, y $[Co^{3+}]$ se mantiene muy baja debido a la gran estabilidad del ion complejo.

$$Co^{3+}(aq) + 6\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}(aq) \qquad K_f = 4{,}5 \times 10^{33}$$

De hecho, la concentración de Co^{3+} libre es tan baja que para la semirreacción

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$$

$E°$ es sólamente +0,10 V. Como consecuencia, no sólamente es estable el $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sino que el $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ es fácilmente oxidado al complejo de Co(III).

La capacidad de ceder pares de electrones (bases de Lewis fuertes) para estabilizar estados de oxidación altos, como ocurre con el NH_3 en los complejos de Co(III) y con el O^{2-} en los complejos de Mn(VII) (p.e. el MnO_4^-) proporciona un medio de mantener algunos estados de oxidación que, de otra forma, podrían ser difíciles o imposibles de mantener.

Fotografía. Fijado de una película fotográfica

Una película fotográfica en blanco y negro es una emulsión de un haluro de plata finamente dividido (normalmente AgBr) cubriendo una película de polímero, una celulosa modificada. En la etapa de la *exposición*, la película es expuesta a la luz y algunos de los minúsculos gránulos de AgBr(s) absorben fotones. Los fotones provocan la oxidación de Br^- a Br y la reducción de Ag^+ a Ag. Los átomos de Ag y Br permanecen en la red cristalina de AgBr(s) como "defectos", y su número depende de la intensidad de la luz absorbida, cuanto más brillante es la luz, más átomos de Ag. Como el número real de átomos de Ag que se produce en la exposición no es grande, la plata es invisible al ojo. Sin embargo, el modelo de distribución de los átomos de Ag crea una imagen *latente* del objeto fotografiado. Para obtener una imagen visible, la película debe ser revelada.

En la etapa de *revelado* la película expuesta se introduce en una disolución de un agente reductor suave como la hidroquinona, $C_6H_4(OH)_2$. Se produce una reacción de oxidación-reducción en la que los iones Ag^+ se reducen a Ag y la hidroquinona se oxida. La acción del revelador es que la reducción de Ag^+ a Ag se produzca justamente en esos gránulos de AgBr(s) que contienen átomos de Ag de la imagen latente. Como resultado, el número de átomos de Ag en la película aumenta mucho y la imagen latente se hace visible. Las zonas brillantes del objeto fotografiado aparecen como zonas oscuras en la imagen fotográfica. En este momento, la película es un *negativo* fotográfico. Sin embargo, este negativo no puede exponerse a la luz porque la reducción de Ag^+ a Ag todavía podría ocurrir en los gránulos de AgBr(s) no expuestos previamente. Hay que fijar el negativo.

La etapa de *fijado* requiere que la plata metálica negra del negativo permanezca en la película y el AgBr(s) sin exponer sea eliminado. Un fijador habitual es una disolución acuosa de tiosulfato de sodio (conocido también como hiposulfito de sodio o simplemente, hipo). Como el ion complejo $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ tiene una constante de formación grande, la siguiente reacción se produce por completo: el AgBr(s) se disuelve.

$$AgBr(s) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + Br^-(aq) \qquad (25.13)$$

Una vez que se ha fijado el negativo, se utiliza para obtener la imagen *positiva*, la fotografía final. Esto se hace proyectando luz a través del negativo sobre un papel fotográfico. Las zonas oscuras del negativo transmiten poca luz al papel fotográfico y aparece la luz cuando el papel es revelado y fijado. Por el contrario, las zonas del negativo con luz aparecerán oscuras en la impresión final. De esta forma, las zonas con luz y oscuras en la impresión final, son las mismas que en el objeto fotografiado.

(a) (b) (c)

▲ **FIGURA 25.22 Pruebas cualitativas para el Co^{2+} y Fe^{3+}**
(a) El ion complejo $[Co(SCN)_4]^{2-}$. (b) El ion complejo $[FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$. (c) Mezcla de los iones $[FeF_6]^{3-}$ y $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

Análisis cualitativo

En la discusión sobre el análisis cualitativo de cationes en la Sección 19.9, se mostró cómo se separa el precipitado del grupo 1, $AgCl(s)$, $PbCl_2(s)$ o $Hg_2Cl_2(s)$, aprovechando el ion complejo estable formado por $Ag^+(aq)$ y $NH_3(aq)$.

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(aq) + Cl^-(aq)$$

El esquema del análisis cualitativo contiene abundantes ejemplos de formación de iones complejos. Por ejemplo, en un paso del proceso de separación del Grupo 3 de cationes, se necesita hacer una prueba para el Co^{2+}. En presencia del ion SCN^-, el Co^{2+} forma el tiocianato azul, un ion complejo, $[Co(SCN)_4]^{2-}$ (*véase* la Figura 25.22a). Sin embargo, hay un problema si hay presente en la disolución una pequeña cantidad de Fe^{3+}, incluso únicamente trazas. El Fe^{3+} reacciona con SCN^- para formar $[FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$, un ion complejo de color muy intenso, rojo sangre (*véase* la Figura 25.22b). Afortunadamente, esta complicación se puede resolver tratando la disolución que contiene Co^{2+} y Fe^{3+} con un exceso de F^-. El Fe^{3+} se convierte en un complejo muy estable, amarillo pálido, $[FeF_6]^{3-}$. El ion complejo $[CoF_4]^{2-}$, no se forma porque es mucho menos estable que el $[Co(SCN)_4]^{2-}$. Como resultado el $[Co(SCN)_4]^{2-}(aq)$ se detecta por el color verde azulado de la disolución (*véase* la Figura 25.22c).

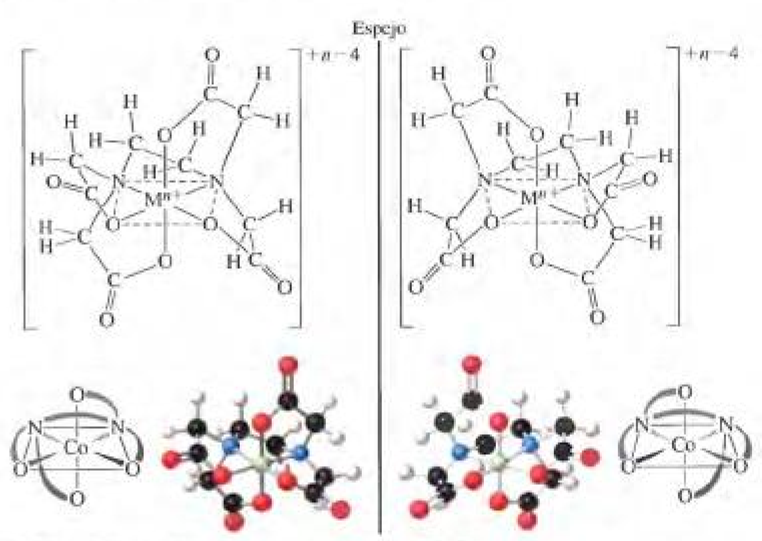
Separación de iones metálicos

Los iones metálicos pueden actuar como catalizadores favoreciendo reacciones químicas no deseadas en un proceso de fabricación, o pueden alterar las propiedades del material que se fabrica. Así, con fines industriales es imprescindible eliminar las impurezas minerales del agua. Con frecuencia estas impurezas, como el Cu^{2+}, están presentes sólo en trazas, y la precipitación de los iones metálicos sólo es factible si K_{sp} del precipitado tiene un valor muy pequeño. Una alternativa es tratar el agua con un agente quelante. Esto reduce las concentraciones de catión libre hasta el punto que los cationes no son capaces de participar en reacciones no deseadas. Se dice que los cationes son *separados*. Entre los agentes quelantes más empleados se encuentran las sales del *ácido etilendiaminotetraacético* (H_4EDTA), normalmente como sal de sodio.

$$4\,Na^+\left[\begin{matrix} {}^-OOCCH_2 & & CH_2COO^- \\ & NCH_2CH_2N & \\ {}^-OOCCH_2 & & CH_2COO^- \end{matrix}\right]$$



Modelo MEDTA



▲ **FIGURA 25.23 Estructura de un complejo metal-EDTA**
El ion metálico central M^{n+} (gris) puede ser Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, etc. El ligando es $EDTA^{4-}$ y la carga neta del complejo es $+n-4$. Se muestran los diagramas estructurales y los modelos de bolas y barras para los dos isómeros ópticos de un complejo $[MEDTA]^{n-4}$.

En la Figura 25.23 se muestra un ion complejo representativo formado por un ion metálico, M^{n+} con el anión hexadentado $EDTA^{4-}$. La alta estabilidad de estos complejos puede atribuirse a la presencia de quelatos con cinco anillos de cinco miembros.

En presencia de $EDTA^{4-}$(aq), los iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{3+} de las aguas duras no forman incrustaciones en la caldera ni precipitan como jabones insolubles. Los cationes son separados por los iones complejos: $[Ca(EDTA)]^{2-}$, $[Mg(EDTA)]^{2-}$ y $[Fe(EDTA)]^{-}$, con valores de K_f de 4×10^{10}; $4{,}0 \times 10^{8}$ y $1{,}7 \times 10^{24}$, respectivamente.

La formación de quelatos con EDTA puede utilizarse para tratar algunos casos de envenenamiento con metales. Si una persona con envenenamiento por plomo, ingiere $[Ca(EDTA)]^{2-}$, se produce el siguiente intercambio, porque el $[Pb(EDTA)]^{2-}$ ($K_f = 2 \times 10^{18}$) es más estable que el $[Ca(EDTA)]^{2-}$ ($K_f = 4 \times 10^{10}$).

$$Pb^{2+} + [Ca(EDTA)]^{2-} \longrightarrow [Pb(EDTA)]^{2-} + Ca^{2+}$$

El complejo de plomo es eliminado por el cuerpo y el Ca^{2+} permanece como un nutriente. Un método semejante se puede utilizar para eliminar los isótopos radiactivos del cuerpo, como en el tratamiento del envenenamiento con plutonio.



▲ Productos que contienen EDTA.

Algunos fertilizantes de plantas contienen quelatos de EDTA con metales como el Cu^{2+}, como una forma soluble del ion metálico para uso de la planta. Los iones metálicos pueden catalizar reacciones que hacen que la mayonesa y los aderezos de ensaladas se estropeen y la adición de EDTA reduce la concentración de iones metálicos por quelación.

▲ **FIGURA 25.24**
Estructura de la porfirina

Aplicaciones biológicas. Porfirinas

La estructura de la Figura 25.24 se encuentra habitualmente tanto en la materia vegetal como animal. Si los ocho grupos R son todos átomos de H, la molécula se llama *porfina*. Los átomos de N centrales pueden perder sus átomos de H y un átomo metálico puede formar un enlace coordinado simultáneamente con los cuatro átomos de N. La porfina es un ligando tetradentado para el metal central, y el complejo metal-porfina se denomina *porfirina*. Las porfirinas específicas difieren en los metales centrales y en los grupos R del anillo de porfina.

En la *fotosíntesis*, el dióxido de carbono y el agua, en presencia de sales inorgánicas, un agente catalítico denominado *clorofila* y luz solar, se combinan para formar hidratos de carbono.

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{luz solar}} \underset{\text{hidratos de carbono}}{(CH_2O)_n} + n\,O_2 \qquad (25.14)$$

Los hidratos de carbono constituyen los principales materiales estructurales de las plantas. La clorofila es un pigmento verde que absorbe la luz solar y almacena esta energía en los enlaces químicos de los hidratos de carbono. En la Figura 25.25 se muestra la estructura de un tipo de clorofila, que es una *porfirina*. El ion metálico central es el Mg^{2+}.

El color verde es el complementario del color malva, rojo morado, y podríamos esperar que la clorofila absorba la luz en la región del rojo del espectro (alrededor de 670-680 nm). Esto indica que las plantas deberían crecer más rápidamente con luz roja que con luz de otros colores, y hay evidencia experimental que indica que así sucede. Por ejemplo, la velocidad máxima de formación de $O_2(g)$ por la reacción (25.14) se produce con luz roja.

En el Capítulo 28 veremos otra estructura de porfirina que es esencial para la vida, la hemoglobina.

▲ **FIGURA 25.25** **Estructura de la clorofila *a***

Atención a... Los colores de las gemas



▲ **Esmeraldas en bruto**

Muchas de las bellas piedras coloreadas que consideramos preciosas o semipreciosas son impurezas químicas. Y son estas impurezas, iones metálicos de transición, las responsables de sus brillantes colores. Vamos a considerar el rubí y la esmeralda. Ambas son gemas que contienen como impureza, pequeñas cantidades del ion Cr^{3+} que es el causante del color. Los rubíes tienen un color rojo oscuro, mientras que las esmeraldas tienen un color verde característico. Vamos a ver por qué.

En un cristal de rubí el constituyente principal es el óxido de aluminio (Al_2O_3), o *corindón*, con una estructura en el que cada ion Al^{3+} está rodeado por seis iones O^{2-}. Aunque el radio del ion Cr^{3+} es algo mayor (62 pm) que el del Al^{3+} (53pm), estos valores son suficientemente parecidos como para que el Cr^{3+} sea capaz de reemplazar al Al^{3+} en la red del cristal. En el rubí, aproximadamente el 1 % de los iones Al^{3+} están sustituidos por iones Cr^{3+}.

Como el Al^{3+} no tiene electrones de valencia y no hay transiciones electrónicas posibles para sus electrones internos, un cristal puro de corindón es incoloro. El color del rubí es el resultado de transiciones electrónicas entre orbitales *d* de los iones Cr^{3+}. La configuración electrónica en el estado fundamental del Cr^{3+} es: $[Ar]3d^3$. Los seis iones O^{2-} crean un campo cristalino octaédrico sobre el ion Cr^{3+} y desdoblan los niveles de energía de los orbitales *d* en dos grupos (*véase* la Figura 25.12). En el estado fundamental, los tres electrones de valencia ocupan los tres orbitales *d* de energía más baja y los dos orbitales *d* de energía más alta están vacíos. Se pueden ocupar dos estados excitados del ion Cr^{3+} por absorción de dos frecuencias diferentes (colores) de luz visible. Una transición, transición de baja energía, necesita la absorción de una luz verde amarillenta y la otra, una transición de alta energía, necesita la absorción de luz violeta. Como consecuencia de estas absorciones, la luz transmitida por un rubí es *roja* con un ligero tinte morado.

La estructura básica de una esmeralda es la de un cristal de *berilo* $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Aquí, el Cr^{3+} sustituye al Al^{3+} en el mismo tipo de campo octaédrico que en el rubí pero con resultados es-

Resumen

Muchos átomos o iones metálicos, en particular los de los elementos de transición, tienen la capacidad de formar enlaces con dadores de pares de electrones (ligandos). Los ligandos polidentados son capaces de unirse al metal central simultáneamente por dos o más posiciones. Esta unión múltiple da lugar a complejos, quelatos, con anillos de cinco o seis miembros.

Para nombrar los complejos se necesita una serie de reglas. Estas reglas se refieren a la indicación del número y tipo de ligandos; al estado de oxidación del metal central; y si el complejo es neutro, un catión o un anión. Las posiciones de los ligandos por las que se une al metal central no son siempre equivalentes. La isomería geométrica da lugar a diferentes estructuras con propiedades diferentes, dependiendo de las posiciones de las uniones. Los isómeros ópticos difieren entre sí en que son las imágenes en el espejo no superponibles.

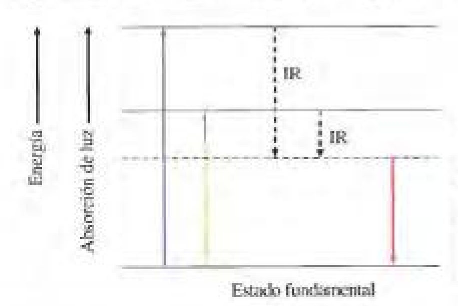
La teoría del campo cristalino es una teoría de enlace para los iones complejos que es útil para explicar sus propiedades magnéticas y colores característicos. Esta teoría se centra en los desdoblamientos de los niveles de energía *d* del ion metálico central como resultado de las repulsiones entre los electrones de los orbitales *d* del ion central y los electrones de los ligandos. A través de la serie espectroquímica se puede hacer una predicción de la magnitud del desdoblamiento de niveles *d* producido por un ligando.

La formación de un ion complejo puede verse como un proceso de equilibrio en etapas en el que otros ligandos desplazan a las moléculas de H_2O de los iones complejos acuo. Las constantes de las etapas pueden combinarse en una constante de formación total para el ion complejo, K_f. La capacidad de las moléculas de agua como ligandos para ionizarse, hace que algunos complejos acuo muestren propiedades ácidas y ayuda a explicar las propiedades anfóteras. También es importante para la determinación de las propiedades de un ion complejo, la velocidad a la que el ion intercambia los ligandos entre su esfera de coordinación y la disolución. El intercambio es rápido en un complejo lábil y lento en un complejo inerte.

La formación de iones complejos puede utilizarse para estabilizar algunos estados de oxidación, como el Co(III). Otras aplicaciones incluyen la disolución de precipitados, como el AgCl(s) por el NH_3(aq) en el esquema de análisis cualitativo y el AgBr(s) y $Na_2S_2O_3$(aq) en el proceso fotográfico y la separación de iones por formación de quelatos, como con EDTA.

pectacularmente diferentes. La presencia de BeO y SiO_2 en el cristal de berilo debilita el campo cristalino. El efecto del campo más débil es una separación de energía más pequeña (Δ) que en el rubí entre los dos grupos de orbitales *d* del Cr^{3+}. La energía por fotón necesaria para producir las transiciones electrónicas entre los orbitales *d* del Cr^{3+} es menor en la esmeralda que en el rubí. La transición de baja energía se desplaza desde el amarillo-verde al amarillo-rojo y la transición de energía más alta es también ligeramente menor en energía. Como resultado, cuando la luz pasa a través de una esmeralda, la mayor parte de los colores rojo y violeta son absorbidos y el azul y el verde son transmitidos; la esmeralda toma un color verde-azulado.

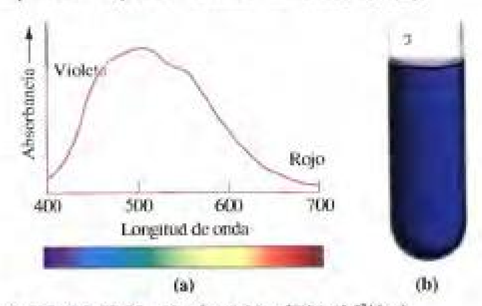
Para que los rubíes y esmeraldas muestren sus colores continuamente, el mecanismo debe ser tal que los electrones del Cr^{3+} puedan volver desde sus estados excitados al estado fundamental. Esto ocurre en dos etapas. Primero, los electrones caen desde los estados de energía más altos a uno más bajo, un estado intermedio algo superior al estado fundamental. Las energías de estas transiciones se encuentran en la región infrarroja del espectro; las emisiones no son visibles y aparecen como calor, que estimula las vibraciones de los iones en el cristal. La transición final al estado fundamental produce una luz roja. Este tipo de emisión de luz en la que se emite una luz de menor energía seguida por la absorción de luz de mayor energía, se llama *fluorescencia*. Es interesante que tanto el rubí como la esmeralda muestren una emisión fluorescente roja. En el rubí, esta emisión roja se añade al color rojo de la luz transmitida y en la esmeralda ésta es la longitud de onda adecuada para aumentar el carácter de color verde. (Cuando los rubíes y las esmeraldas se observan con luz ultravioleta, o "negra", *ambos* emiten una luz roja). Las transiciones descritas en esta discusión se indican en el siguiente diagrama.



▲ **La absorción y emisión de luz en un rubí**
La absorción de luz violeta y verde amarillenta a partir de una luz blanca incidente hace que la luz transmitida sea de color rojo. Además, el rubí emite una luz roja por fluorescencia.

Ejemplo de recapitulación

La *absorbancia* es una medida de la proporción de luz monocromática (un sólo color) que es absorbida cuando la luz pasa a través de una disolución. Un *espectro de absorción* es un gráfico de la absorbancia en función de la longitud de onda. Las absorbancias altas corresponden a proporciones grandes de luz absorbida cuando pasa a través de una disolución. Las absorbancias bajas significa que la luz se transmite en grandes proporciones. En la Figura 25.26a se representa el espectro de absorción del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq)



▲ FIGURA 25.26 **El color del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq)**
(a) El espectro de absorción del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq).
(b) Una disolución que contiene el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq).

1. *Describa el color de la luz que el $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$(aq) absorbe con mayor intensidad y el color de la disolución.* Las absorbancias más altas en el espectro tienen lugar alrededor de 500 nm. El espectro electromagnético de la Figura 9.3 indica que la luz absorbida es verde oscuro. La Figura 25.16b indica que, al mezclar colores substractivos, el color complementario del verde es el malva. Así, el color de la luz transmitida (y por lo tanto el color observado para la disolución) es una mezcla de rojo y azul.

2. *Describa la transición electrónica responsable del pico de absorción, y determine la energía asociada a esta absorción.* La configuración electrónica del Ti^{3+}, el ion central del ion complejo, es $[Ar]\,3d^1$. En el estado fundamental, el electrón 3*d* está en uno de los tres niveles degenerados más bajos en el diagrama de separación de orbitales *d* para un complejo octaédrico (*véase* la Figura 25.12). La cantidad de energía que buscamos es la que corresponde a la radiación electromagnética en el pico del espectro de absorción: 500 nm. Primero, establecemos la frecuencia de esta luz, a partir de $c = \nu \times \lambda$.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2{,}998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{500 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6{,}00 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

A continuación, utilizamos la ecuación de Planck para calcular E:

$$E = h\nu = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}) \times (6{,}00 \times 10^{14}\ \mathrm{s^{-1}}) = 3{,}98 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

Esta es la energía por fotón. Si queremos obtener la energía por mol, podemos escribir

$$E = (3{,}98 \times 10^{-19}\ \mathrm{J\ fotón^{-1}}) \times (6{,}022 \times 10^{23}\ \mathrm{fotón\ mol^{-1}}) \times \frac{1\ \mathrm{kJ}}{1000\ \mathrm{J}} = 240\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Términos clave

agente quelante (25.2)
bidentado (25.2)
cis (25.4)
color complementario (25.7)
color primario (25.7)
color secundario (25.7)
complejo (25.1)
compuesto de coordinación (25.1)
efecto de formación de quelatos (25.8)
enantiómero (25.4)
energía de apareamiento (25.5)
espín alto (25.5)
espín bajo (25.5)
estereoisómero (25.4)
inerte (25.10)
isómero (25.4)
isómero estructural (25.4)
isómero óptico (25.4)
lábil (25.10)
ligando (25.1)
monodentado (25.2)
número de coordinación (25.1)
polidentado (25.2)
quelato (25.2)
quiral (25.4)
serie espectroquímica (25.5)
teoría del campo cristalino (25.5)
trans (25.4)

Cuestiones de repaso

1. Describa los siguientes términos o símbolos con sus propias palabras: **(a)** número de coordinación; **(b)** Δ; **(c)** complejo amino; **(d)** enantiómero.

2. Describa brevemente cada uno de los siguientes conceptos, fenómenos o métodos: **(a)** serie espectroquímica; **(b)** teoría del campo cristalino; **(c)** isómero óptico; **(d)** isomería estructural.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de conceptos: **(a)** número de coordinación y número de oxidación; **(b)** monodentado y polidentado; **(c)** isómeros cis y trans; **(d)** dextrógiro y levógiro; **(e)** complejos de alto y bajo espín.

4. Escriba la fórmula y el nombre de:
(a) Un ion complejo que tiene Cr^{3+} como ion central, y dos moléculas de NH_3 y cuatro iones Cl^- como ligandos.
(b) Un ion complejo de hierro(III) con un número de coordinación de 6 e iones CN^- como ligandos.
(c) Un compuesto de coordinación que contiene dos tipos de iones complejos: uno es un complejo de Cr(III) con etilendiamina (en), con un número de coordinación de 6; el otro es un complejo de Ni(II) con CN^-, que tiene un número de coordinación de 4.

5. ¿Cuál es el número de coordinación y el estado de oxidación del ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos? Nombre cada complejo.
(a) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ **(b)** $[AlF_6]^{3-}$
(c) $[Cu(CN)_4]^{2-}$ **(d)** $[CrBr_2(NH_3)_4]^+$
(e) $[Co(ox)_3]^{4-}$ **(f)** $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

6. Nombre los siguientes iones complejos. (No intente distinguir entre los isómeros en este problema.)
(a) $[AgI_2]^-$ **(b)** $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$
(c) $[Zn(CN)_4]^{2-}$ **(d)** $[Pt(en)_2]^{2+}$
(e) $[CoCl(NO_2)(NH_3)_4]^+$

7. Nombre los siguientes compuestos de coordinación. (No intente distinguir entre los isómeros en este problema.)
(a) $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ **(b)** $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$
(c) $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ **(d)** $Na_3[Co(NO_2)_6]$
(e) $[Co(en)_3]Cl_3$

8. Escriba las fórmulas adecuadas para las siguientes especies. (No intente distinguir entre los isómeros en este problema).
(a) ion dicianoargentato(I)
(b) ion triamminnitrito-*N*-platino(II)
(c) ion acuoclorobis(etilendiamina)cobalto(III)
(d) hexacianocromato(II) de potasio

9. Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes ligandos monodentados: **(a)** H_2O; **(b)** CH_3NH_2; **(c)** ONO^- (nitrito-*O*-); **(d)** SCN^- (tiocianato-*S*-).

10. Escriba las fórmulas de los siguientes hidratos.
(a) sulfato de manganeso(II) hexahidratado
(b) hexacianocromato(II) de potasio trihidratado

11. Dibuje las estructuras que representan estos cuatro iones complejos: **(a)** $[PtCl_4]^{2-}$; **(b)** $[FeCl_4(en)]^-$; **(c)** *cis*-$[FeCl_2(ox)(en)]^-$; **(d)** *trans*-$[CrCl(OH)(NH_3)_4]^+$.

12. ¿Cuántas estructuras diferentes son posibles para cada uno de los siguientes iones complejos? Dibuje cada estructura.
(a) $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$ **(b)** $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]^{3+}$
(c) $[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{3+}$ **(d)** $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]^{3+}$

13. Indique el tipo de isomería que puede encontrarse en cada uno de los siguientes casos. Si no es posible la isomería indíquelo.
(a) $[Zn(NH_3)_4][CuCl_4]$ **(b)** $[Fe(CN)_5SCN]^{4-}$
(c) $[NiCl(NH_3)_5]^+$ **(d)** $[PtBrCl_2(py)]^-$
(e) $[Cr(OH)_3(NH_3)_3]^-$

14. De los iones complejos $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ y $[Co(en)_3]^{3+}$, uno tiene color amarillo en disolución acuosa y el otro azul. Indique el color esperado para cada ion y el razonamiento para establecerlo.

Ejercicios

Nomenclatura

15. Proporcione nombres aceptables para las siguientes especies. (No intente distinguir entre los isómeros en este ejercicio.)
(a) $[Co(OH)(H_2O)_4(NH_3)]^{2+}$
(b) $[Co(ONO)_3(NH_3)_3]$
(c) $[Pt(H_2O)_4][PtCl_6]$
(d) $[Fe(ox)_2(H_2O)_2]^-$
(e) $Ag_2[HgI_4]$

16. Escriba las fórmulas adecuadas para las siguientes especies. (No intente distinguir entre los isómeros en este ejercicio.)
(a) hexacianoferrato(III) de potasio
(b) ion bis(etilendiamina)cobre(II)
(c) cloruro de pentaacuohidroxoaluminio(III)
(d) sulfato de ammineclorobis(etilendiamina)cromo(III)
(e) hexacianoferrato(II) de tris(etilendiamina)hierro(III)

Enlace y estructura en los iones complejos

17. Dibuje una estructura posible para representar
(a) $[PtCl_4]^{2-}$
(b) *fac*-$[Co(H_2O)_3(NH_3)_3]^{2+}$
(c) $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$

18. Dibuje estructuras posibles para los siguientes quelatos.
(a) $[Pt(ox)_2]^{2-}$
(b) $[Cr(ox)_3]^{3-}$
(c) $[Fe(EDTA)]^{2-}$

19. Dibuje las estructuras posibles correspondientes a cada uno de los siguientes nombres.
(a) ion pentaamminsulfatocromo(III)
(b) ion trioxalatocobaltato(III)
(c) triammindicloronitrito-*O*-cobalto(III)

20. Dibuje las estructuras posibles correspondientes a cada uno de los siguientes nombres.
(a) ion pentaamminnitrito-*N*-cobalto(III)
(b) etilendiaminaditiocianato-*S*-cobre(II)
(c) ion hexaacuoníquel(II)

Isomería

21. Para un ion complejo, ¿cuál de estas estructuras generales puede presentar isomería *cis* y *trans*? Justifique su respuesta.
(a) Tetraédrica.
(b) Plano-cuadrada.
(c) Lineal.

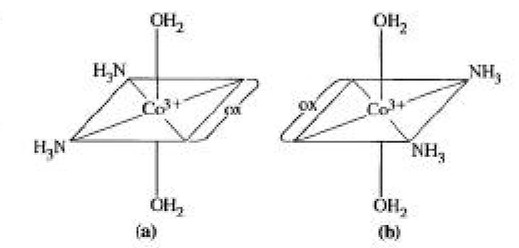
22. ¿Cuál de estos complejos octaédricos espera que presente isomería *geométrica?* Justifique su respuesta.
(a) $[CrOH(NH_3)_5]^{2+}$
(b) $[CrCl_2(H_2O)(NH_3)_3]^+$
(c) $[CrCl_2(en)_2]^+$
(d) $[CrCl_4(en)]^-$
(e) $[Cr(en)_3]^{3+}$

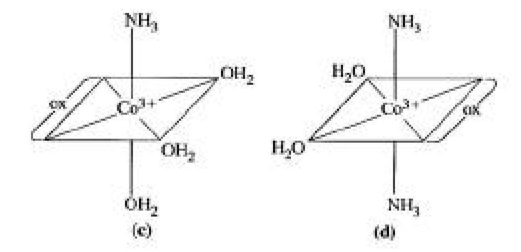
23. Si A, B, C, y D son cuatro ligandos diferentes,
(a) ¿cuántos isómeros geométricos encontrará para el ion plano-cuadrado $[PtABCD]^{2+}$?;
(b) ¿presentará isomería óptica el ion tetraédrico $[ZnABCD]^{2+}$?

24. Escriba los nombres y fórmulas de tres isómeros de coordinación del $[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$.

25. Dibuje una estructura para el ion *cis*-diclorobis(etilendiamina)cobalto(III). ¿Es éste un ion quiral? ¿Es el isómero quiral trans? Justifique su respuesta.

26. Se dan las estructuras de cuatro iones complejos. Todos tienen Co^{3+} como ion central. Los ligandos son H_2O, NH_3 y el ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$. Determine *si algunos* de estos iones complejos son isómeros (geométricos u ópticos); *si algunos* son idénticos (es decir, tienen estructuras idénticas); y *si algunos* son claramente diferentes.





Teoria del campo cristalino

27. Describa cómo explica la teoría del campo cristalino que haya tantos compuestos de metales de transición que son coloreados.
28. Los complejos ciano de los iones metálicos de transición (como el Fe^{2+} y Cu^{2+}) suelen ser de color amarillo, mientras que los complejos acuo suelen ser verdes o azules. Justifique la razón para esta diferencia de color.
29. Si el ion Co^{2+} se une con ligandos de campo fuerte para formar un complejo octaédrico, el complejo tiene *un* electrón desapareado. Si el Co^{2+} se une con ligandos de campo débil, el complejo tiene *tres* electrones desapareados. ¿Cómo justifica esta diferencia?
30. Al contrario que en el caso del Co^{2+}, considerado en el Ejercicio 29, no importa qué ligando se una al Ni^{2+} para formar un complejo octaédrico, el complejo siempre tiene *dos* electrones desapareados. Justifique este hecho.
31. Indique:
(a) Cuál de los iones complejos, $[MoCl_6]^{3-}$ y $[Co(en)_3]^{3+}$, es diamagnético y cuál es paramagnético.
(b) El número de electrones desapareados que espera para el ion complejo tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$.
32. Indique:
(a) Si el ion complejo plano-cuadrado $[Cu(py)_4]^{2+}$ es diamagnético o paramagnético.
(b) Si es el ion octaédrico $[Mn(CN)_6]^{3-}$ o el tetraédrico $[FeCl_4]^{-}$ es el que tiene el número mayor de electrones desapareados.
33. En el Ejemplo 25.5 elegimos entre una estructura tetraédrica y una plano-cuadrada para el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ basándonos en las propiedades magnéticas. De forma similar, ¿podríamos utilizar las propiedades magnéticas para establecer si el complejo amino de Ni(II) es octaédrico $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ o si es tetraédrico el $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$? Justifique su respuesta.
34. En los dos iones $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$ el hierro está presente como Fe(II); sin embargo, el $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ es paramagnético, mientras que el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es diamagnético. Explique esta diferencia.

Equilibrios de iones complejos

35. Escriba ecuaciones que representen las siguientes observaciones.
(a) Una mezcla de $Mg(OH)_2(s)$ y $Zn(OH)_2(s)$ se trata con $NH_3(aq)$. El $Zn(OH)_2$ se disuelve, pero el $Mg(OH)_2$ no.
(b) Cuando se añade NaOH(aq) a $CuSO_4(aq)$, se forma un precipitado azul pálido. Si se añade $NH_3(aq)$, el precipitado vuelve a disolverse, obteniéndose una disolución de color azul oscuro intenso. Si esta disolución azul oscuro se acidifica con $HNO_3(aq)$, el color se vuelve otra vez azul pálido.
36. Escriba ecuaciones que representen las siguientes observaciones.
(a) Se disuelve una cierta cantidad de $CuCl_2(s)$ en HCl(aq) concentrado y se obtiene una disolución amarilla. La disolución se diluye con agua hasta dos veces su volumen y adquiere un color verde. Con la dilución a diez veces su volumen original, la disolución se vuelve de color azul pálido.
(b) Cuando el metal cromo se disuelve en HCl(aq) se obtiene una disolución azul que rápidamente se vuelve de color verde. Más tarde la disolución verde se vuelve verde azulada y después violeta.
37. ¿Cuál de los siguientes iones complejos esperaría que tenga el valor mayor de la K_f, global y por qué? $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_4(en)]^{3+}$.
38. Utilice los datos de la Tabla 25.6 para determinar los valores de (a) β_4 para la formación de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$; (b) β_4 para la formación de $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$.
39. Escriba una serie de ecuaciones para mostrar el desplazamiento en etapas de los ligandos H_2O en el $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ por etilendiamina para los que $\log K_1 = 4{,}34$, $\log K_2 = 3{,}31$ y $\log K_3 = 2{,}05$. ¿Cuál es la constante de formación global, $\beta_3 = K_f$, para el $[Fe(en)_3]^{3+}$?
40. En una tabla de constantes de formación se encuentran los siguientes valores de log K para la formación de $[CuCl_4]^{2-}$: $\log K_1 = 2{,}80$, $\log K_2 = 1{,}60$, $\log K_3 = 0{,}49$ y $\log K_4 = 0{,}73$. ¿Cuál es la constante de formación global $\beta_4 = K_f$ para $[CuCl_4]^{2-}$?
41. Explique las siguientes observaciones en función de la formación de iones complejos.
(a) El $Al(OH)_3(s)$ es soluble en NaOH(aq) pero insoluble en $NH_3(aq)$.
(b) el $ZnCO_3(s)$ es soluble en $NH_3(aq)$ pero el ZnS(s) no lo es.
(c) La solubilidad molar del AgCl(s) en agua pura es aproximadamente 1×10^{-5} M; en NaCl(aq) 0,04 M, es aproximadamente 2×10^{-6}M; pero en NaCl(aq) 1 M, es aproximadamente 8×10^{-5} M.
42. Explique las siguientes observaciones en función de la formación de iones complejos.
(a) El $CoCl_3$ es inestable en disolución acuosa, reduciéndose a $CoCl_2$ y desprendiendo $O_2(g)$. Por otra parte, el $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ puede mantenerse en disolución acuosa fácilmente.
(b) El AgI es insoluble en agua y en $NH_3(aq)$ diluido, pero se disuelve en una disolución acuosa de tiosulfato de sodio.

Propiedades ácido-base

43. ¿Cuál de los siguientes iones espera que se comporte como un ácido de Brønsted-Lowry y por qué? $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[FeCl_4]^{-}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ o $[Zn(OH)_4]^{2-}$? ¿Por qué?
44. Escriba ecuaciones químicas sencillas para indicar que el ion complejo $[CrOH(H_2O)_5]^{2+}$ se comporta como (a) un ácido; (b) una base.

Aplicaciones

45. A partir de los datos del Capítulo 19:
(a) Obtenga una constante de equilibrio para la reacción (25.13) y explique por qué esta reacción (el fijado de una película fotográfica) se espera que se produzca por completo.
(b) Explique por qué el $NH_3(aq)$ no puede utilizarse en el fijado de una película fotográfica.

46. Demuestre que la oxidación de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ a $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ comentada en la Sección 25.3, se produciría espontáneamente en disolución alcalina con H_2O_2 como agente oxidante.

Ejercicios avanzados y de recapitulación

47. A partir de cada uno de los siguientes nombres debería poder deducir la fórmula del ion complejo o compuesto de coordinación propuesto. No obstante, estos no son los mejores nombres sistemáticos que pueden escribirse. Sustituya cada nombre por otro que sea más aceptable. **(a)** ion tetraammin cúprico; **(b)** cloruro de diclorotetraammin cobáltico; **(c)** ion hexacloruroplatínico(IV); **(d)** tetracloruro de cobre y de disodio; **(e)** pentacloruro de antimonio(III) y de dipotasio.

48. La sal verde de Magnus tiene la fórmula empírica $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Es un compuesto de coordinación formado por cationes y aniones complejos. Escriba la fórmula probable para este compuesto de coordinación de acuerdo con la teoría de Werner y asígnele un nombre sistemático.

49. ¿Cuántos isómeros hay del ion complejo $[CoCl_2(en)(NH_3)_2]^+$? Dibuje sus estructuras.

50. Explique las siguientes observaciones mediante una serie de ecuaciones. El sólido verde $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ se disuelve en agua para formar una disolución verde. La disolución se transforma lentamente en azul-verdosa; después de uno o dos días, la disolución es violeta. Cuando la disolución violeta se evapora hasta la sequedad, queda un sólido verde.

51. Los isómeros cis y trans del $[CoCl_2(en)_2]^+$ se pueden distinguir por una reacción de desplazamiento con ion oxalato. ¿Qué diferencia en la reactividad con el ion oxalato esperaría entre los isómeros cis y trans? Justifique su respuesta.

52. Escriba las semiecuaciones y la ecuación global que representan la oxidación del ion tetramminplatino(II) hasta el ion tetraammindicloroplatinato(IV) mediante Cl_2. A continuación dibuje los dos iones complejos.

53. En el Capítulo 17 vimos que las constantes de ionización de los ácidos polipróticos, para las sucesivas etapas de ionización, disminuyen rápidamente. Es decir, $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg K_{a_3}$. Las constantes de ionización para las dos primeras etapas en la ionización del $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (reacciones 25.10 y 25.11) son casi iguales en magnitud. ¿Conoce una razón por la que esta ionización en varias etapas no parece seguir el modelo de los ácidos polipróticos?

54. A continuación se dan los nombres de cinco compuestos de coordinación que contienen complejos de platino(II) como ion metálico central y moléculas de amoníaco y/o iones cloruro como ligandos: **(a)** ammintricloroplatinato(II) de potasio, **(b)** diammindicloroplatino(II), **(c)** cloruro de triammincloroplatino(II), **(d)** cloruro de tetraamminplatino(II), **(e)** tetracloroplatinato(II) de potasio. Haga un esbozo del gráfico esperado al representar la conductividad eléctrica en función del contenido de cloro de los compuestos.
(*Sugerencia:* su gráfico debería constar de cinco puntos, pero no se proporcionan datos cuantitativos.)

55. Para una disolución que es 0,100 M en $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$:
(a) Calcule el pH de la disolución suponiendo que la ionización del ion complejo acuo tiene lugar sólamente a través de la primera etapa, Ecuación (25.10).
(b) Calcule $[[FeOH(H_2O)_5]^{2+}]$ si la disolución es también 0,100 M en $HClO_4$. (El ClO_4^- no forma complejo con el Fe^{3+}).
(c) ¿Puede mantenerse el pH de forma que $[[FeOH(H_2O)_5]^{2+}]$ no supere el valor de 1×10^{-6} M? Justifique su respuesta.

56. Una disolución que es 0,010 M en Pb^{2+} es también 0,20 M en una sal de EDTA (es decir, con una concentración de ion $EDTA^{4-}$ de 0,20 M). Si ahora esta disolución se hace 0,10 M en H_2S y 0,10 M en H_3O^+, ¿precipitará PbS(s)?

57. Sin realizar cálculos detallados, muestre por qué esperaría que las concentraciones de varios iones complejos ammin-acuo deberían ser despreciables comparadas con las del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ en una disolución que contiene una concentración total de Cu(II) de 0,10 M y una concentración total de NH_3 de 1,0 M. ¿En qué condiciones las concentraciones de estos iones complejos de ammin-acuo (como el $[Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+}$) llegan a tener más importancia relativa respecto a la concentración de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$? Justifique su respuesta.

58. Compruebe la afirmación de la Sección 25.11 sobre los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que se encuentran en las aguas naturales: probablemente no precipitan en el agua donde se han añadido otros reactivos si los iones se complejan con EDTA. Suponga valores razonables para la concentración total de ion metálico y para el EDTA *libre*, tales como 0,10 M para ambos.

59. Estime el valor total de $[Cl^-]$ que se necesita en una disolución que inicialmente es 0,10 M en $CuSO_4$ para que adquiera un color amarillo.

$$\underset{\text{(azul)}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{(amarillo)}}{[CuCl_4]^{2-}} + 4\,H_2O$$

$$K_f = 4{,}2 \times 10^5$$

Suponga que para que esto suceda, es suficiente el 99 % de la conversión de $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ a $[CuCl_4]^{2-}$ e ignore la presencia de cualquier ion complejo de mezcla acuo-cloro.

60. Recuerde la estabilidad del $[Co(NH_3)_6]^{3+}(aq)$ de la Sección 25.10, y:

(a) Compruebe que E°_{cel} para la reacción (25.12) es +0,59 V.

(b) Calcule el valor de $[Co^{3+}]$ en una disolución que tiene una concentración total de cobalto de 1,0 M y $[NH_3]$ = 0,10 M.

(c) Demuestre que la reacción (25.12) no se produce para el valor de $[Co^{3+}]$ calculado en el apartado (b).

(*Sugerencia*: suponga una concentración de Co^{2+} baja pero razonable, como 1×10^{-4} M, y una presión parcial de $O_2(g)$ de 0,2 atm.)

61. Se sumerge un electrodo de Cu en una disolución que es 1,00 M en NH_3 y 1,00 M en $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Si el cátodo es un electrodo estándar de hidrógeno, se obtiene que E_{cel} es +0,08 V. ¿Cuál es el valor obtenido por este método para la constante de formación, K_f, del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

62. Se construye la siguiente célula de concentración.

$$Ag|Ag^+([Ag(CN)_2]^- \ 0{,}10\ M, CN^- \ 0{,}10\ M)||Ag^+(0{,}10\ M)|Ag$$

Si K_f para $[Ag(CN)_2]^-$ es $5{,}6 \times 10^{18}$, ¿qué valor debería esperar para E_{cel}?

(*Sugerencia*: recuerde que el ánodo está a la izquierda.)

63. El compuesto $CoCl_3 \cdot 2H_2O \cdot 4NH_3$ puede ser uno de los isómeros hidratados $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl_2]Cl \cdot H_2O$ o $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2Cl]Cl_2$. Una disolución acuosa 0,10 M del compuesto resulta tener un punto de congelación de −0,56 °C. Obtenga la fórmula correcta del compuesto. La constante crioscópica del agua es 1,86 mol kg^{-1} grad, y para disoluciones acuosas la molaridad y la molalidad pueden tomarse como aproximadamente iguales.

64. Se analiza un compuesto y se encuentra que contiene 46,2% Pt, 33,6% Cl, 16,6% N y 3,6% H. El punto de congelación de una disolución acuosa 0,1 M del compuesto es −0,74 °C. ¿Cuál es la fórmula estructural del compuesto? ¿Qué formas isómeras posibles pueden darse para este compuesto?

65. El compuesto $Co(en)_2(NO_2)_2Cl$ se ha preparado en un cierto número de formas isómeras. Una de las formas no reacciona con $AgNO_3$ ni con *en* y es ópticamente inactiva. Una segunda forma reacciona con $AgNO_3$ para formar un precipitado blanco, no reacciona fácilmente con *en*, y es ópticamente inactiva. Una tercera forma es ópticamente inactiva y reacciona tanto con *en* como con $AgNO_3$. Suponiendo un número de coordinación de 6 para el ion cobalto, identifique cada una de las tres formas isómeras por el nombre y dibuje las estructuras.

66. Las constantes de formación de los iones hexaamminníquel(II), tris(etilendiamina)níquel(II) y pentaetilenhexaaminaníquel(II) son $\beta_6 = 3{,}2 \times 10^8$, $\beta_3 = 1{,}6 \times 10^{18}$ y $\beta_1 = 2{,}0 \times 10^{19}$, respectivamente. Haga supuestos razonables respecto a los cambios de entalpía y demuestre que las constantes de formación clarifican el efecto quelato. La pentaetilenhexaamina (penten) es el ligando hexadentado que se muestra a continuación.

$$H_2NCH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}CH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}CH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}CH_2CH_2\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}CH_2CH_2NH_2$$

67. La acetilacetona sufre una isomerización para formar un tipo de alcohol denominado *enol*.

$$CH_3-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-HC=C(-\ddot{O}:^-)-CH_3 + H^+$$

El enol, en forma abreviada acacH, puede actuar como un ligando bidentado como anión acac$^-$. ¿Cuáles de los compuestos siguientes son ópticamente activos: $Co(acac)_3$; *trans*-$[Co(acac)_2(H_2O)_2]Cl_2$; *cis*-$[Co(acac)_2(H_2O)_2]Cl_2$?

68. Hemos visto que la formación de complejos puede estabilizar los estados de oxidación. Una ilustración importante de este hecho es la oxidación del agua en disoluciones ácidas por el $Co^{3+}(aq)$ pero no por el $[Co(en)_3]^{3+}$. Utilice los datos siguientes.

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^\circ = 1{,}82\ V$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 3\ en \longrightarrow [Co(en)_3]^{2+} + 6\ H_2O(l) \qquad \log\beta_3 = 12{,}18$$

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3\ en \longrightarrow [Co(en)_3]^{3+} + 6\ H_2O(l) \qquad \log\beta_3 = 47{,}30$$

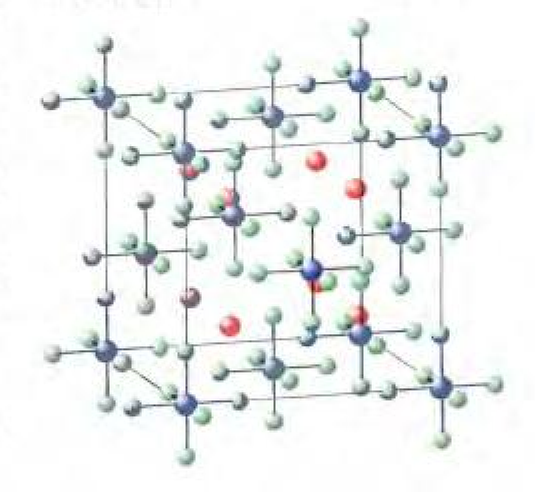
Calcule E° para la reacción

$$[Co(en)_3]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(en)_3]^{2+}$$

Demuestre que el $[Co(en)_3]^{3+}$ es estable en agua pero el $Co^{3+}(aq)$ no lo es.

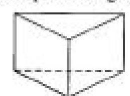
69. El aminoácido glicina ($NH_2CH_2CO_2H$, indicada como Hgly) se une al anión como un ligando bidentado. Dibuje y nombre todos los isómeros posibles de $[Co(gly)_3]$. ¿Cuántos isómeros son posibles para el compuesto $[Co(gly)_2Cl(NH_3)]$?

70. La estructura de $K_2[PtCl_6]$ en estado sólido se muestra a continuación. Identifique el tipo de celda unidad cúbica y describa la estructura en términos de los agujeros ocupados por los diferentes iones.



Problemas de seminario

71. Una estructura que tuvo en cuenta Werner como alternativa posible al octaedro fue el prisma trigonal.



(a) ¿Predice esta estructura el número correcto de isómeros para el ion complejo $[CoCl_2(NH_3)_4]^{+}$? Si no es así, ¿por qué no?

(b) ¿Tiene en cuenta esta estructura la isomería óptica en el $[Co(en)_3]^{3+}$? Justifique su respuesta.

72. Werner demostró que los complejos octaédricos pueden presentar isomería óptica y, para la satisfacción de Werner, esto confirmó la disposición octaédrica de los ligandos. Sin embargo, los escépticos de esta teoría dijeron que debido a que los ligandos contenían átomos de carbono, él no podía descartar al carbono como el origen de la actividad óptica. Werner diseñó y preparó el siguiente compuesto en el que los grupos OH^- actúan como grupos puente.

$$\left[\mathrm{Co}\left(\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{O}\\ \diagup\ \ \diagdown \\ \diagdown\ \ \diagup \\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{array}\mathrm{Co(NH_3)_4}\right)_3\right]^{6+}$$

Werner consiguió resolver este compuesto en sus isómeros ópticos, confirmando su teoría y confundiendo a sus críticos. ¿Cuáles son los estados de oxidación de los iones Co? Si el complejo es de bajo espín, ¿cuál es el número de electrones desapareados en la molécula? Dibuje las estructuras de los dos isómeros ópticos.

73. El modelo del campo cristalino describe cómo se suprime la degeneración de los orbitales d mediante un campo octaédrico de ligandos. Hemos visto que los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} se estabilizan (energía más baja) con respecto a la energía media de los orbitales d y que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se desestabilizan. Como se indicó en el Apartado *¿Está preguntándose...?* de la Sección 25.5, la estabilización es $-0{,}4\ \Delta$ y la desestabilización es $0{,}6\ \Delta$. La energía de estabilización del campo cristalino (EECC) puede definirse como EECC = [(número de electrones en los orbitales d_{xz} y d_{yz}) × ($-0{,}4\ \Delta$)] + [(número de electrones en los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}) × ($0{,}6\ \Delta$)]. La tabla siguiente contiene los valores de la entalpía de hidratación para la reacción

$$M^{2+}(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}$$

Ion metálico dipositivo	Energía de hidratación ($kJ\ mol^{-1}$)
Ca	−2468
Sc	−2673
Ti	−2750
V	−2814
Cr	−2799
Mn	−2743
Fe	−2843
Co	−2904
Ni	−2986
Cu	−2989
Zn	−2936

(a) Represente las energías de hidratación en función del número atómico de los metales indicados.

(b) Suponiendo que todos los complejos hexaacuo son de espín alto, ¿qué iones tienen EECC igual a cero?

(c) Si se dibujan líneas para aquellos iones con EECC = 0, se obtiene una línea de pendiente negativa. ¿Puede explicar este hecho?

(d) Los iones que no tienen EECC = 0 poseen calores de hidratación más negativos que las líneas dibujadas en el apartado (c). ¿Cuál es la explicación para este hecho?

(e) Estime el valor de Δ para el ion Fe(II) en un campo octaédrico de moléculas de agua.

(f) ¿Qué longitud de onda de la luz absorbería el ion $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$?



Ejercicios multimedia

74. Para cada uno de los modelos de **Ligandos** expuestos en el *eCapítulo 25.2*, **(a)** dibuje las estructuras de Lewis e identifique los puntos de interacción para cada uno de los ligandos. **(b)** Describa la interacción enlazante entre estos ligandos y los átomos metálicos en términos de la teoría ácido-base de Lewis.

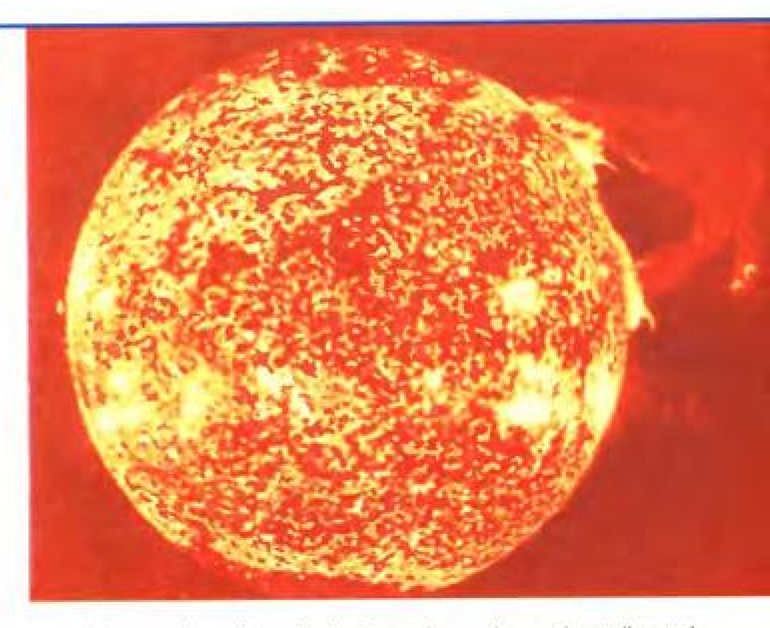
75. **(a)** Clasifique la ionización, la coordinación y la isomería de enlace en términos de las categorías expuestas en la animación **Isomería** (*eCapítulo 25.4*). **(b)** ¿En qué categorías esperaría que los isómeros presenten las mayores diferencias químicas?

76. Después de visualizar la animación **Quiralidad** (*eCapítulo 25.4*), describa por qué sus dos manos no son físicamente superponibles. Repita este ejercicio para el compuesto de coordinación $[Co(en)_3]^{3+}$.

77. Sugiera cómo pueden utilizarse los procedimientos de medida expuestos en la animación **Actividad Óptica** (*eCapítulo 25.4*) para seguir la síntesis de enantiómeros. ¿En qué se diferencia esta aproximación de otros métodos de caracterización?

26 Química nuclear

Contenido



El sol, mostrando una llamarada solar. Las reacciones nucleares en las estrellas son el origen de diversos elementos químicos. La energía liberada en las reacciones nucleares del sol, energía solar, es lo que hace posible la vida en la Tierra.

El origen de todos los elementos se encuentra en las estrellas, incluyendo nuestro sol. La fusión nuclear en las estrellas crea los elementos más pesados a partir de los más ligeros. Todos los elementos con número atómico mayor de 83, los más pesados, tienen núcleos inestables, es decir, son *radiactivos*. Algunos isótopos de los elementos más ligeros también presentan radiactividad. Por ejemplo, el isótopo carbono-14, tiene propiedades físicas y químicas que son prácticamente idénticas a las de los isótopos mucho más abundantes carbono-12 y carbono-13. Sin embargo, el carbono-14 es radiactivo y esta propiedad se utiliza en la técnica conocida como datación por carbono radiactivo.

En este capítulo consideraremos una serie de fenómenos que se originan en el interior de los núcleos de los átomos. Nos referimos a estos fenómenos, en conjunto, como química nuclear. Mientras que las estrellas son la fuente natural de todos los elementos, discutiremos cómo pueden obtenerse artificialmente nuevos elementos pesados e isótopos radiactivos a partir de elementos



▲ Las partículas alfa dejan unos rastros de gotitas líquidas, coloreadas artificialmente de verde en esta fotografía, al atravesar un vapor sobresaturado en un detector conocido como cámara de niebla. La cámara contiene también He(g), y puede verse la traza (en amarillo) de una partícula α que ha chocado con el núcleo de un átomo de He. Después de la colisión, la partícula α y el átomo de He (en rojo) se separan a lo largo de líneas que forman un ángulo de aproximadamente 90°.

más ligeros. Otro aspecto de la química nuclear que discutiremos es el efecto de la radiación ionizante sobre la materia. Este efecto puede tener resultados positivos o negativos y constituye un tema de debate nuclear continuo en la sociedad.

26.1 El fenómeno de la radiactividad

El término radiactividad fue propuesto por Marie Curie para describir la emisión de radiación ionizante de algunos de los elementos más pesados. La radiación ionizante, como su nombre indica, interacciona con la materia para producir iones. Esto significa que la radiación es suficientemente energética para romper los enlaces químicos. La radiación ionizante puede estar formada por partículas o no. En la Sección 2.2 se introdujo la radiación α, β y γ. Vamos a describir estas radiaciones con más detalle además de otros dos procesos nucleares.

Partículas alfa

Las partículas **alfa (α)** son los núcleos de átomos de helio-4, ${}^{4}_{2}He^{2+}$, que han sido acelerados artificialmente o creados por expulsión a partir del núcleo de un átomo mayor. Podemos considerar la emisión de partículas α como un proceso en el que un conjunto de dos protones y dos neutrones, es emitido por un núcleo radiactivo dando lugar a un núcleo más ligero. Al viajar a través de la materia, las partículas alfa producen un gran número de iones mediante sus colisiones o casi colisiones con átomos, pero su poder de penetración es bajo. (Generalmente pueden ser detenidas por una hoja de papel). Debido a su carga positiva, las partículas α son desviadas por los campos eléctricos y magnéticos (*véase* la Figura 2.10).

Podemos representar la producción de partículas alfa mediante una ecuación nuclear. Una **ecuación nuclear** se escribe de acuerdo con dos reglas.

1. La suma de los números de masa debe ser la misma a ambos lados.
2. La suma de los números atómicos debe ser la misma a ambos lados.

RECUERDE ▶ que en una reacción *nuclear* sólo representamos los núcleos de los átomos, no los átomos completos. Aunque no consideramos los electrones, la carga eléctrica se conserva porque la suma de los números atómicos es la misma en los dos lados de la ecuación.

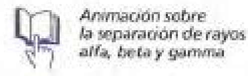
En la Ecuación (26.1) la partícula alfa se representa por ${}^{4}_{2}He$.

$$ {}^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He \qquad (26.1) $$

El número de masa total es 238, y el número atómico total 92. La pérdida de una partícula α produce una *disminución* de 2 en el número atómico y de 4 en el número de masa del núcleo.

Partículas beta

Las partículas **beta (β^-)** son desviadas por campos eléctricos y magnéticos en sentido *opuesto* a las partículas α. Tienen menos masa que las partículas α y por tanto son más desviadas que éstas últimas (*véase* la Figura 2.10). Las partículas beta (−) *son* electrones, pero electrones que se originan en el núcleo de los átomos en el proceso de desintegración nuclear. Los electrones que rodean al núcleo tienen el símbolo habitual e^-.



Animación sobre la separación de rayos alfa, beta y gamma

El proceso de emisión más sencillo que produce una partícula β^- es la emisión de un neutrón libre, que es inestable fuera del núcleo de un átomo.

$$ {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}\beta + \nu \qquad (26.2) $$

Una partícula β^- no tiene número atómico, pero su carga 1− es equivalente a un número atómico de −1. En las ecuaciones nucleares la partícula β^- se representa por ${}^{0}_{-1}\beta$. Además, una partícula β^- es suficientemente pequeña, comparada con los protones y neutrones, para que su masa pueda despreciarse en la mayor parte de los cálculos. La Ecuación 26.2 introduce el símbolo ν para representar una entidad denominada *neutrino*. Esta partícula se postuló por primera vez en la década de 1930, necesaria para la conservación



▲ Una fotografía coloreada de cámara de niebla
El punto P marca la posición de un núcleo atómico que interacciona con un fotón (no visible) de rayos γ, produciendo una partícula β y un positrón (la espiral verde y las trayectorias rojas, respectivamente). El fotón extrae también un electrón orbital (trayectoria vertical verde).

de algunas propiedades durante el proceso de emisión β^-. Debido a que interaccionan muy débilmente con la materia, los neutrinos no fueron detectados hasta la década de 1950 y todavía se conoce poco sobre sus propiedades incluyendo su masa en reposo. (La masa en reposo se discutió en la Sección 9.3.)

Para un proceso de emisión β^- típico como el representado en la Ecuación (26.3), podemos considerar que un neutrón *dentro* del núcleo de un átomo se convierte espontáneamente en un protón y un electrón. El protón permanece en el núcleo mientras que el electrón es emitido como una partícula β^-. Debido al protón extra, el número atómico *aumenta* en una unidad y el número de masa permanece invariable. El inaprensible neutrino generalmente no está incluido en la ecuación nuclear.

$$ {}^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad (26.3) $$

De forma similar, en algunos procesos de desintegración, un *protón* dentro del núcleo se convierte en un neutrón y son emitidos una partícula β^+ y un neutrino*.

$$ {}^{1}_{1}\text{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}\beta + \nu \qquad (26.4) $$

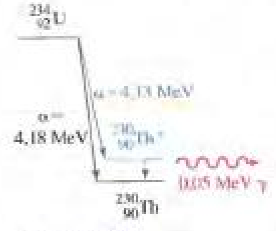
La partícula β^+, llamada también **positrón**, tiene propiedades similares a la partícula β^- excepto que lleva una carga *positiva*. (*Véase* la fotografía en el margen). Esta partícula también es conocida como un *electrón positivo* y se designa por ${}^{0}_{+1}\beta$ en las ecuaciones nucleares. La emisión de positrones se encuentra habitualmente en los núcleos radiactivos de los elementos más ligeros. Por ejemplo,

$$ {}^{30}_{15}\text{P} \longrightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{+1}\beta \qquad (26.5) $$

Captura de electrones

Otro proceso que conduce al mismo efecto que la emisión de positrones es la **captura de electrones (CE)**. En este caso, un electrón de una capa interna de electrones (normalmente la capa $n = 1$) es absorbido por el núcleo donde convierte un protón en un neutrón. Cuando un electrón de un nivel cuántico más alto cae a un nivel de energía vacío dejado por el electrón capturado, se emite radiación X. Por ejemplo,

$$ {}^{202}_{81}\text{Tl} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{202}_{80}\text{Hg} \quad \text{(seguido de radiación X)} \qquad (26.6) $$



▲ FIGURA 26.1
Producción de rayos γ
La transición de un núcleo de ${}^{230}_{90}$Th entre los dos estados de energía indicados tiene como resultado la emisión de 0,05 MeV de energía en forma de rayos γ.

Un electronvoltio (eV) es la energía adquirida por un electrón cuando se encuentra bajo una diferencia de potencial eléctrico de 1 voltio:

$$ 1 \text{ eV} = 1{,}6022 \times 10^{-19} \text{ J} $$
$$ 1 \text{ MeV} = 1 \times 10^{6} \text{ eV} $$

Rayos gamma

Algunos procesos de desintegración radiactiva que producen partículas α o β^- dejan el núcleo en un estado excitado. Entonces el núcleo pierde energía en forma de radiación electromagnética, un **rayo γ gamma.** Los rayos gamma son una forma de radiación muy penetrante. *No son desviados* por campos eléctricos y magnéticos (*véase* la Figura 2.10). En la desintegración radiactiva del ${}^{234}_{92}$U, el 77 % de los núcleos emiten partículas α con una energía de 4,18 MeV. El 23 % restante de los núcleos de ${}^{234}_{92}$U producen partículas α con energías de 4,13 MeV. En este último caso, los núcleos de ${}^{230}_{90}$Th quedan con un exceso de energía de 0,05 MeV. Esta energía se emite como rayos γ. Si indicamos los núcleos excitados e inestables de Th por ${}^{230}_{90}\text{Th}^{\ddagger}$, podemos escribir

$$ {}^{234}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{230}_{90}\text{Th}^{\ddagger} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad (26.7) $$

$$ {}^{230}_{90}\text{Th}^{\ddagger} \longrightarrow {}^{230}_{90}\text{Th} + \gamma \qquad (26.8) $$

Este proceso de emisión γ se representa en un diagrama en la Figura 26.1.

* Aparecen dos entidades relacionadas: el neutrino y el antineutrino. Los neutrinos acompañan la emisión de positrones y la captura de electrones; los antineutrinos están asociados con la emisión β^-.



¿Está preguntándose ...?

¿Cómo sale una partícula α del nucleo?

La respuesta está relacionada con la teoría cuántica y la naturaleza de las fuerzas implicadas. Considere el diagrama de energía potencial que se muestra a continuación. La línea azul representa la energía potencial donde imaginamos una partícula α como una partícula separada dentro de un núcleo como el $^{238}_{92}U$. La región A representa la energía potencial de la partícula α cuando se mantiene dentro del núcleo por las fuerzas internas de núcleo de uranio. La región C representa la energía potencial de la partícula α cuando está fuera del núcleo. La energía potencial a lo largo del tramo descendente de la curva azul representa la repulsión de Coulomb, electrostática, entre la partícula α con carga positiva y el núcleo que queda después de escaparse la partícula ($^{234}_{90}Th$).

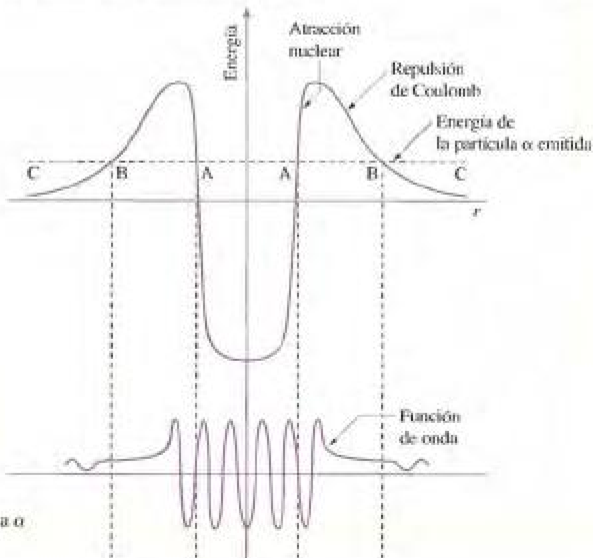
Para alcanzar la región C, la partícula α debe pasar la barrera en la región B. La barrera potencial, justo a continuación de A, el radio del núcleo, es mayor que la energía de la partícula α. (Sabemos esto a partir de la energía medida de la partícula α). La partícula α no podría escapar del núcleo según la física clásica porque esto requeriría una energía igual a la altura de la barrera. Sin embargo, los núcleos radiactivos se descomponen espontáneamente sin aporte de energía. ¿Cómo puede la partícula α salir de la región A a la región C?

Atraviesa la barrera mediante un proceso denominado *efecto túnel*. Clásicamente, para ir desde A a C, la partícula α violaría el principio de conservación de la energía. Sin embargo, la partícula α posee propiedades de onda, como se indica mediante la función de onda en la parte inferior de la figura. La mecánica cuántica predice una probabilidad finita de encontrar la partícula α en una región prohibida clásicamente. La función de onda de la partícula α sale fuera de la barrera de la región (B) y después alcanza el exterior, donde aparece como una onda de amplitud mucho menor. Hay una probabilidad finita (ψ^2) de encontrar la partícula α fuera del núcleo: la partícula α ha atravesado la barrera por efecto túnel.

Además, una forma alternativa del principio de incertidumbre dice que la conservación de la energía puede ser violada en una cantidad ΔE durante un tiempo Δt dado por

$$\Delta E \times \Delta t = \frac{h}{4\pi}$$

Es decir, la dualidad onda-partícula de la teoría cuántica, permite que la conservación de la energía sea violada durante períodos breves, suficientemente largos como para que una partícula α atraviese la barrera por efecto túnel. El valor de ΔE corresponde a la diferencia de energía entre la altura de la barrera y la energía de la partícula α y Δt en el momento de pasar a través de la barrera. Cuanto más ancha y más alta es la barrera de energía potencial, menos tiempo tarda la partícula en escapar y menor es la probabilidad de hacerlo. Por tanto, la altura y anchura de la barrera controla la velocidad de emisión.



▲ Efecto túnel de una partícula α saliendo del núcleo.

EJEMPLO 26.1

Ecuaciones nucleares de los procesos de emisión radiactiva. Escriba las ecuaciones nucleares que representen **(a)** la emisión de partículas α por ^{222}Rn y **(b)** la desintegración radiactiva de bismuto-215 a polonio-215.

Solución

(a) Podemos identificar dos de las especies implicadas en este proceso simplemente a partir de la información dada. El núcleo de $^{222}_{86}Rn$ emite una partícula α, $^{4}_{2}He$, como se muestra en la siguiente ecuación nuclear incompleta.

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow ? + ^{4}_{2}He$$

Como la partícula α emitida contiene dos protones, el producto desconocido debe contener dos protones menos que $^{222}_{86}Rn$: $Z_{desconocido} = 86 - 2 = 84$. Este número atómico identifica al elemento como polonio, $_{84}Po$. El número de masa (A) del producto puede obtenerse restando el número de masa de la partícula α a la del isótopo del radón: $A = 222 - 4 = 218$. La ecuación nuclear completa es

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow ^{218}_{84}Po + ^{4}_{2}He$$

(b) El bismuto tiene el número atómico 83 y el polonio 84. Podemos resolver este problema de la misma forma que en el apartado (a).

$$^{215}_{83}Bi \longrightarrow ^{215}_{84}Po + ?$$

No hay cambio en el número de masa de forma que la partícula debe tener masa cero. El número atómico debe ser $Z = 83 - 84 = -1$. Sólo una partícula $^{0}_{-1}\beta$ se ajusta a estos parámetros: la emisión beta ($-$) es el único tipo de emisión que conduce a un aumento de una unidad en el número atómico sin cambio en el número de masa.

$$^{215}_{83}Bi \longrightarrow ^{215}_{84}Po + ^{0}_{-1}\beta$$

Ejemplo práctico A: Escriba una ecuación nuclear que represente la emisión de partículas β^- por el $^{241}_{94}Pu$.

Ejemplo práctico B: Escriba una ecuación nuclear que represente la desintegración de un núcleo radiactivo para producir ^{58}Ni y un positrón.

RECUERDE ▶ que el *núclido* es el término general para un átomo con determinados valores del número atómico y número de masa. Los diferentes núclidos de un elemento se denominan *isótopos*.

26.2 Abundancia natural de los isótopos radiactivos

De los núclidos estables, el $^{209}_{83}Bi$ tiene el número atómico y número de masa más alto. Todos los núclidos siguientes en número atómico y número de masa, son radiactivos. El $^{238}_{92}U$ natural es radiactivo y se desintegra con pérdida de partículas α.

$$^{238}_{92}U \longrightarrow ^{234}_{90}Th + ^{4}_{2}He$$

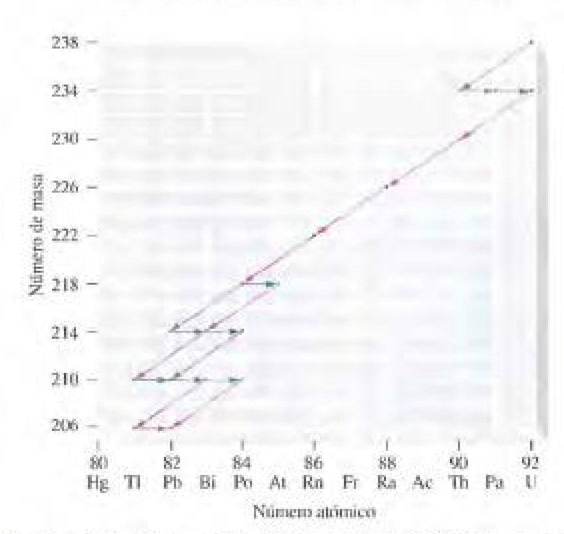
El $^{234}_{90}Th$ también es radiactivo; se descompone por emisión β^-.

$$^{234}_{90}Th \longrightarrow ^{234}_{91}Pa + ^{0}_{-1}\beta$$

El $^{234}_{91}Pa$ se descompone también por emisión β^- para producir $^{234}_{92}U$, que también es radiactivo.

$$^{234}_{91}Pa \longrightarrow ^{234}_{92}U + ^{0}_{-1}\beta$$

El término *hijo* se utiliza frecuentemente para describir los nuevos núclidos producidos por desintegración radiactiva. Así, el ^{234}Th es hijo del ^{238}U, el ^{234}Pa es hijo del ^{234}Th, y así sucesivamente.



▲ **FIGURA 26.2 La serie de desintegración radiactiva natural del $^{238}_{92}U$ (serie del uranio)** Las flechas largas apuntando hacia abajo y hacia la izquierda corresponden a emisiones de partículas α. Las flechas horizontales cortas representan emisiones β^-. Otras series de desintegración natural comienzan con $^{232}_{90}Th$ (serie del torio) y $^{235}_{92}U$ (serie del actinio).

La cadena de desintegración radiactiva que empieza con $^{238}_{92}U$ continúa a través de una serie de etapas de emisión α y β^- hasta que termina con un isótopo estable de plomo, $^{206}_{82}Pb$. En la Figura 26.2 se muestra el esquema completo. Todos los núclidos radiactivos naturales de número atómico alto pertenecen a una de las tres **series de desintegración radiactiva**: la serie del *uranio* que se acaba de describir, la serie del *torio* o la serie del *actinio*. (La serie del actinio, que en un principio se denominó actinio-uranio, empieza en realidad con el uranio-235.)



▲ **Marie Sklodowska Curie (1867–1934)**
Marie Curie compartió el premio Nobel de física en 1903 por sus estudios sobre los fenómenos de la radiación. En 1911 ganó el premio Nobel de química por su descubrimiento del polonio y el radio.

Aunque algunos de los hijos en el esquema de emisión natural radiactiva tienen vidas medias muy cortas, todas están presentes, porque se están formando y descomponiendo constantemente. Es probable que en el descubrimiento del radio por Marie Curie en 1898, sólo estuviera presente aproximadamente un gramo de radio-226 en varias toneladas de mineral de uranio procesado. Sin embargo, tuvo éxito al aislarlo. El mineral también contenía una fracción de sólo un miligramo de polonio, que fue capaz de detectarlo pero no de aislarlo.

Los esquemas de desintegración radiactiva pueden utilizarse para determinar la edad de las rocas y por tanto la edad de la Tierra (*véase* la Sección 26.5). La aparición de algunas sustancias radiactivas en el medio ambiente, también puede explicarse mediante las series de desintegración radiactiva. Los peligros medioambientales del ^{222}Rn se describieron en la Sección 8.4. Además, se han detectado los núclidos ^{210}Po y ^{214}Pb en el humo de los cigarrillos. Estos isótopos radiactivos proceden del ^{238}U, que se encuentra en cantidades de trazas en los fosfatos de los fertilizantes utilizados en los campos de tabaco. Estos isótopos, emisores de partículas α, han estado implicados en la relación entre el humo de cigarrillos y el cáncer y las enfermedades de corazón.

La radiactividad, que es tan frecuente entre los isótopos de número atómico alto, es un fenómeno relativamente raro entre los isótopos naturales más ligeros. Aún así, el ^{40}K es un isótopo radiactivo, como son el ^{50}V y ^{138}La. El ^{40}K se descompone por emisión β^- y por captura de electrones.

$$^{40}_{19}K \longrightarrow ^{40}_{20}Ca + ^{0}_{-1}\beta \qquad y \qquad ^{40}_{19}K + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{40}_{18}Ar$$

Cuando la Tierra se formó, el ^{40}K era mucho más abundante que ahora. Se cree que el alto contenido de argón en la atmósfera (0,934 % en volumen y casi todo como ^{40}Ar) procede de la desintegración radiactiva del ^{40}K. Además del ^{40}K y ^{14}C (producido por radiación cósmica), los isótopos radiactivos más importantes de los elementos más ligeros son los producidos *artificialmente*.

26.3 Reacciones nucleares y radiactividad inducida artificialmente



▲ **Irène Joliot-Curie (1897–1956)**
Irène Joliot-Curie y su marido Frédéric Joliot, compartieron el premio Nobel de química en 1935 por la producción artificial de núclidos radiactivos.

Ernest Rutherford descubrió que los átomos de un elemento pueden transformarse en átomos de otro elemento. El descubrimiento se produjo al bombardear núcleos de $^{14}_{7}N$ con partículas α obteniéndose $^{17}_{8}O$ y protones. De esta manera fue capaz de obtener protones separados de los núcleos atómicos. Este proceso puede representarse como

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H \qquad (26.9)$$

En la reacción (26.9), en lugar de desintegrarse espontáneamente un núcleo, éste debe chocar con otra partícula pequeña para inducir una reacción nuclear. El $^{17}_{8}O$ es un isótopo natural *no radiactivo* del oxígeno (0,037 % de abundancia natural). La situación con el $^{30}_{15}P$, que también puede producirse por una reacción nuclear, es algo diferente.

En 1934, Irène Joliot-Curie y su marido Frédéric Joliot, al bombardear aluminio con partículas α, observaron la emisión de dos tipos de partículas: neutrones y positrones. Los Joliot observaron que cuando el bombardeo con partículas α se detenía, la emisión de neutrones también se detenía; y sin embargo la emisión de positrones continuaba. Su conclusión fue que el bombardeo nuclear produce $^{30}_{15}P$, que sufre desintegración radiactiva por emisión de positrones.

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{30}_{15}P + ^{1}_{0}n$$

$$^{30}_{15}P \longrightarrow ^{30}_{14}Si + ^{0}_{+1}\beta$$

El primer núclido radiactivo obtenido por medios artificiales fue el $^{30}_{15}P$. Actualmente, se han producido más de 1000 núclidos radiactivos y su número supera considerablemente al número de los no radiactivos (aproximadamente 280).

EJEMPLO 26.2

Ecuaciones para representar las reacciones nucleares. Escriba una ecuación nuclear para la obtención de ^{56}Mn por bombardeo de ^{59}Co con neutrones.

Solución

Primero debemos darnos cuenta de que se produce una partícula junto con el ^{56}Mn. Para encontrar el número de masa (A) de una partícula desconocida, debemos restar el número de masa del átomo de Mn del número de masa del átomo de Co y del neutrón que inicia la reacción. Así, para la partícula desconocida, $A = 59 + 1 - 56 = 4$. Restando el número atómico del Mn del número atómico del Co, se obtiene el número atómico de la partícula desconocida: $Z = 27 - 25 = 2$. La partícula desconocida debe tener $A = 4$ y $Z = 2$; es una partícula α.

$$^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{56}_{25}Mn + ^{4}_{2}He$$

Ejemplo práctico A: Escriba una ecuación nuclear para la obtención de ^{147}Eu por bombardeo de ^{139}La con ^{12}C.

Ejemplo práctico B: Escriba una ecuación nuclear para la obtención de ^{124}I por bombardeo de ^{121}Sb con partículas α. También escriba una ecuación para la subsiguiente desintegración del ^{124}I por emisión de un positrón.

26.4 Elementos transuránidos

Hasta 1940, los únicos elementos conocidos eran los que existen en la naturaleza. En 1940, se obtuvo el primer elemento sintético por bombardeo de átomos de $^{238}_{92}U$ con neutrones. Primero se forma el núcleo inestable $^{239}_{92}U$. Después este núcleo se descompone por emisión de partículas β^- produciendo el elemento neptunio, con $Z = 93$.

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U + \gamma$$

$$^{239}_{92}U \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}\beta$$

El bombardeo con neutrones es una forma efectiva de producir reacciones nucleares porque estas partículas pesadas y sin carga no son repelidas cuando se aproximan a los núcleos.

Desde 1940, se han sintetizado todos los elementos desde $Z = 93$ a 112 así como los elementos 114, 116 y 118. Muchos de los nuevos elementos de número atómico alto se han formado por bombardeo de átomos transuránidos con los núcleos de elementos más ligeros. Por ejemplo, se produjo un isótopo del elemento $Z = 105$ por bombardeo de átomos de $^{249}_{98}Cf$ con núcleos de $^{15}_{7}N$.

$$^{249}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \longrightarrow ^{260}_{105}Db + 4\,^{1}_{0}n \qquad (26.10)$$

Para llevar a cabo reacciones nucleares como la (26.10), se necesita bombardear núcleos atómicos con partículas energéticas. Estas partículas energéticas pueden obtenerse en un acelerador. En la Figura 26.3 se describe un tipo de acelerador conocido como ciclotrón.

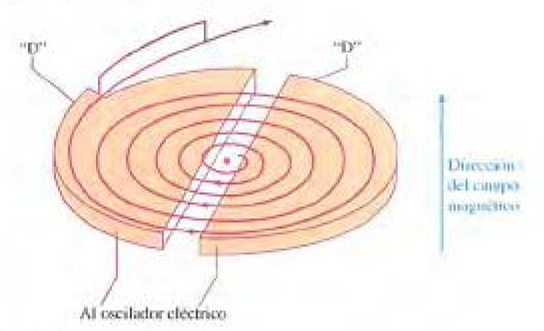


▲ El dispositivo de colisiones Electrón-Positrón Amplio, un acelerador de partículas cargadas de los laboratorios del CERN en Suiza.

Un *acelerador de partículas cargadas*, como su nombre indica, puede producir solamente haces de partículas cargadas como proyectiles (tales como $^{1}_{1}H^{+}$). En muchos casos, los neutrones son más efectivos como proyectiles para bombardeos nucleares. Los neutrones necesarios pueden generarse a su vez, mediante una reacción nuclear producida por un haz de partículas cargadas. En la siguiente reacción, $^{2}_{1}H$ representa un haz de deuterones (en realidad $^{2}_{1}H^{+}$) procedente de un acelerador.

$$^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n$$

Otra importante fuente de neutrones para las reacciones nucleares es un reactor nuclear, como veremos en la Sección 26.8.



▲ **FIGURA 26.3 El ciclotrón**
Este tipo de acelerador consiste en dos cajas semicirculares, planas, huecas, denominadas "D", que se mantienen con cargas eléctricas opuestas. El conjunto completo se introduce dentro de un campo magnético. Las partículas que van a ser aceleradas se obtienen en forma de iones positivos en el centro de la abertura entre las "D". Entonces son atraídas dentro de la "D" con carga negativa y obligadas por el campo magnético a hacer un recorrido circular. Cuando las partículas dejan la "D" y entran en la abertura, las cargas eléctricas sobre las "D" se invierten, de forma que las partículas son atraídas por la "D" opuesta. Las partículas son aceleradas cuando pasan por la abertura y hacen un recorrido circular más amplio en la nueva "D". Este proceso se repite muchas veces hasta que las partículas adquieren la energía deseada.

26.5 Velocidad de desintegración radiactiva

Podemos esperar que, con el tiempo, se desintegren todos los núcleos atómicos de un núclido radiactivo, pero es imposible predecir cuándo lo hará cada núcleo. Aunque no podemos hacer predicciones para un átomo particular, podemos utilizar un método estadístico para hacer predicciones para un colectivo de átomos. Sobre la base de observaciones experimentales, se ha establecido la **ley de desintegración radiactiva.**



Animación sobre procesos de primer orden

La velocidad de desintegración de un material radiactivo, denominada actividad, A, *o* velocidad de desintegración, *es directamente proporcional al número de átomos presentes.*

En términos matemáticos,

$$\text{velocidad de desintegración} \propto N \;\; \text{y} \;\; \text{velocidad de desintegración} = A = \lambda N \qquad (26.11)$$

La actividad se expresa en átomos por unidad de tiempo, como átomos por segundo. N es el número de átomos en una muestra observada; λ es la **constante de desintegración** que tiene unidades de tiempo^{-1}. Considere el caso de una muestra de 1 000 000 de átomos que se desintegra a la velocidad de 100 átomos por segundo. En este caso, $N = 1{,}0 \times 10^6$ y

$$\lambda = A/N = 100 \text{ átomos s}^{-1}/1{,}0 \times 10^6 \text{ átomos} = 1{,}0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

La desintegración radiactiva es un proceso de *primer orden*. Para relacionarlo con la cinética de primer orden que estudiamos en el Capítulo 15, considere la actividad como una velocidad de reacción; el número de átomos, como la concentración de un reactivo; y la constante de desintegración, λ, como una constante de velocidad, k. Podemos llevar más allá esta correspondencia escribiendo una ley integrada de desintegración radiactiva y una relación entre la constante de desintegración y la **vida media** del proceso, el tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la muestra radiactiva.

$$\ln\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\lambda t \qquad (26.12)$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (26.13)$$

En estas ecuaciones, N_0 representa el número de átomos en un determinado momento inicial (t = 0); N_t es el número de átomos en un cierto tiempo, t; λ es la constante de desintegración y $t_{1/2}$ es la vida media.

Recuerde que la vida media de un proceso de primer orden es una *constante* (*véase* la Sección 15.5). De esta forma, si la mitad de los átomos de una muestra radiactiva se desintegra en 2,5 min, el número de átomos que queda se reducirá a una cuarta parte del número original en 5,0 min, a una octava parte en 7,5 min y así sucesivamente. Cuanto más corto es el tiempo de vida media, mayor es el valor de λ y más rápido es el proceso de desintegración. Las vidas medias de los núclidos radiactivos se encuentran en un intervalo de períodos de tiempo desde extremadamente cortos a muy largos, como indican los datos típicos dados en la Tabla 26.1.

TABLA 26.1 Vidas medias de algunos núclidos

Núclido	Vida media[a]	Núclido	Vida media[a]	Núclido	Vida media[a]
$^{3}_{1}H$	12,26 a	$^{40}_{19}K$	$1{,}25 \times 10^9$ a	$^{214}_{84}Po$	$1{,}64 \times 10^{-4}$ s
$^{14}_{6}C$	5730 a	$^{80}_{35}Br$	17,6 min	$^{222}_{86}Rn$	3,823 d
$^{13}_{8}O$	$8{,}7 \times 10^{-3}$ s	$^{90}_{38}Sr$	27,7 a	$^{226}_{88}Ra$	$1{,}60 \times 10^3$ a
$^{28}_{12}Mg$	21 h	$^{131}_{53}I$	8,040 d	$^{234}_{90}Th$	24,1 d
$^{32}_{15}P$	14,3 d	$^{137}_{55}Cs$	30,23 a	$^{238}_{92}U$	$4{,}51 \times 10^9$ a
$^{35}_{16}S$	88 d				

[a] s, segundo; min, minuto; h, hora; d, día; a, año.

EJEMPLO 26.3

Utilización del concepto de vida media y la ley de desintegración radiactiva para describir la velocidad de desintegración radiactiva. El isótopo de fósforo que se incluye en la Tabla 26.1, ^{32}P, se utiliza en estudios bioquímicos para determinar los caminos seguidos por los átomos de fósforo en los organismos vivos. Su presencia se detecta mediante su emisión de partículas β^-. **(a)** ¿Cuál es la constante de desintegración para el ^{32}P, expresada en unidades s^{-1}? **(b)** ¿Cuál es la actividad de una muestra de 1,00 mg de ^{32}P (es decir, cuántos átomos de ^{32}P se desintegran por segundo)? **(c)** Aproximadamente, ¿qué masa de la muestra original de 1,00 mg de ^{32}P permanecerá después de 57 días? **(d)** ¿Cuál será la velocidad de desintegración radiactiva después de 57 días?

Solución

(a) Podemos determinar λ a partir de $t_{1/2}$ con la Ecuación (26.13). El primer resultado que obtenemos tiene unidades d^{-1}. Debemos convertir esta unidad a h^{-1}, min^{-1} y s^{-1}.

$$\lambda = \frac{0{,}693}{14{,}3\ d} \times \frac{1\ d}{24\ h} \times \frac{1\ h}{60\ min} \times \frac{1\ min}{60\ s} = 5{,}61 \times 10^{-7}\ s^{-1}$$

(b) Primero, vamos a encontrar el número de átomos en 1,00 mg de ^{32}P. Después, podemos multiplicar este número por la constante de desintegración para obtener la actividad o velocidad de desintegración.

$$\text{no. átomos } ^{32}P = 0{,}00100\ g \times \frac{1\ mol\ ^{32}P}{32{,}0\ g} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos } ^{32}P}{1\ mol\ ^{32}P}$$

$$= 1{,}88 \times 10^{19}\ \text{átomos } ^{32}P$$

$$\text{actividad} = \lambda N = 5{,}61 \times 10^{-7}\ s^{-1} \times 1{,}88 \times 10^{19}\ \text{átomos}$$

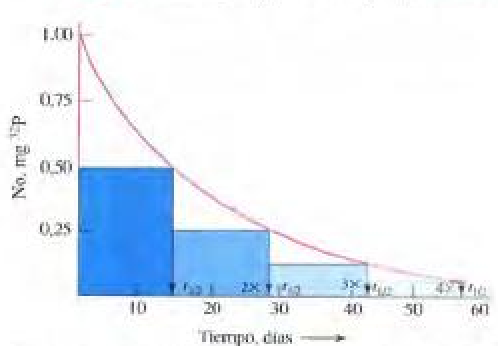
$$= 1{,}05 \times 10^{13}\ \text{átomos/s}$$

(c) Un período de 57 días es $57/14{,}3 = 4{,}0$ vidas medias. Como se muestra en la Figura 26.4, la cantidad de material radiactivo disminuye a la mitad por cada vida media. La cantidad que queda es $(\frac{1}{2})^4$ de la cantidad original.

$$?\ mg\ ^{32}P = 1{,}00\ mg \times (\tfrac{1}{2})^4 = 1{,}00\ mg \times \tfrac{1}{16} = 0{,}063\ mg\ ^{32}P$$



Simulación sobre las series de desintegración radiactiva



▲ FIGURA 26.4 **Desintegración radiactiva de una muestra hipotética de ^{32}P. Ilustración del Ejemplo 26.3**

(d) La actividad es directamente proporcional al número de átomos radiactivos que quedan (actividad $= \lambda N$), y el número de átomos es directamente proporcional a la masa de ^{32}P. Cuando la masa del ^{32}P ha disminuido hasta hacerse dieciséis veces menor que su masa original, el número de átomos de ^{32}P también disminuye dieciséis veces y la velocidad de desintegración es dieciséis veces menor que la actividad original.

$$\text{velocidad de desintegración} = \tfrac{1}{16} \times 1{,}05 \times 10^{13}\ \text{átomos/s} = 6{,}56 \times 10^{11}\ \text{átomos/s}$$



¿Está preguntándose ...?

¿Si la desintegración radiactiva depende de la temperatura, como las reacciones químicas de primer orden?

En el Capítulo 15 vimos que un factor determinante de la velocidad de una reacción química es la altura de la barrera de energía entre reactivos y productos (la energía de activación). Cuanto más alta es la temperatura, más moléculas pueden remontar esa barrera como resultado de colisiones y la reacción es más rápida. Aunque también hay una barrera de energía que confina las partículas nucleares en el núcleo, las colisiones moleculares no aportan ninguna energía a las partículas nucleares. Además, en la desintegración radiactiva, las partículas nucleares no se escapan del núcleo remontando una barrera de energía, lo hacen por efecto túnel. Por tanto, las velocidades de desintegración radiactiva son independientes de la temperatura.

Ejemplo práctico A: El ^{131}I es un emisor β^- utilizado como marcador en ensayos inmunoradiológicos en sistemas biológicos. Utilice la información de la Tabla 26.1 para determinar **(a)** la constante de desintegración en s^{-1}; **(b)** la actividad de una muestra de 2,05 mg de ^{131}I; **(c)** el porcentaje de ^{131}I que queda después de 16 días; y **(d)** la velocidad de emisión β^- después de 16 días.

Ejemplo práctico B: El ^{223}Ra tiene una vida media de 11,4 días. ¿Cuánto tiempo tardará una muestra de ^{223}Ra en disminuir su actividad hasta el 1,0 % de su valor actual?

Datación con carbono radiactivo

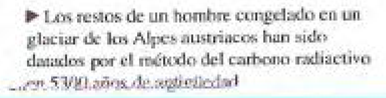
En la alta atmósfera se forma $^{14}_{6}C$ a velocidad constante por bombardeo de $^{14}_{7}N$ con neutrones.

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

Los neutrones son producidos por los rayos cósmicos. El $^{14}_{6}C$ se desintegra con emisión β^-.

En los organismos vivos, los compuestos que contienen carbono mantienen un equilibrio con el ^{14}C de la atmósfera. Es decir, estos organismos sustituyen los átomos de ^{14}C que han sufrido la desintegración radiactiva con átomos "frescos" de ^{14}C a través de interacciones con el medio ambiente. El isótopo ^{14}C es radiactivo y tiene una vida media de 5730 años. La actividad correspondiente al ^{14}C que está en equilibrio con el medio ambiente es aproximadamente 15 desintegraciones por minuto (des/min) por gramo de carbono. Cuando un organismo muere, (por ejemplo, cuando un árbol se corta), este equilibrio se destruye y la velocidad de desintegración disminuye porque el organismo muerto ya no absorbe nuevos átomos de ^{14}C. A partir de la medida de la velocidad de desintegración algún tiempo después, podemes estimar la edad, es decir, el tiempo transcurrido desde que se ha interrumpido el equilibrio del ^{14}C.





▶ Los restos de un hombre congelado en un glaciar de los Alpes austriacos han sido datados por el método del carbono radiactivo en 5300 años de antigüedad

EJEMPLO 26.4

Aplicación de la ecuación integrada de velocidad a la desintegración radiactiva: datación con carbono radiactivo. Un objeto de madera encontrado en un enterramiento indio se somete a la datación con carbono radiactivo. La actividad asociada con su contenido en ^{14}C es 10 des min^{-1} g^{-1}. ¿Cuál es la edad del objeto, en otras palabras, el tiempo transcurrido desde que el árbol fue cortado?

Solución

En este ejemplo se necesitan las tres Ecuaciones (26.11), (26.12) y (26.13). La Ecuación (26.13) se utiliza para determinar la constante de desintegración.

$$\lambda = 0{,}693/5730\,\text{a} = 1{,}21 \times 10^{-4}\,\text{a}^{-1}$$

A continuación, utilizamos la Ecuación (26.11) para representar el número real de átomos: N a $t = 0$ (el tiempo en el que desapareció el equilibrio del ^{14}C) y N_t a tiempo t (el tiempo presente). La actividad justo antes de desaparecer el equilibrio del ^{14}C era 15 des min^{-1} g^{-1}, y en el momento de la medida es 10 des min^{-1} g^{-1}. Los números correspondientes de átomos son iguales a estas actividades divididas por λ.

$$N_0 = A_0/\lambda = 15/\lambda \qquad \text{y} \qquad N_t = A_t/\lambda = 10/\lambda$$

Finalmente sustituimos en la Ecuación (26.12).

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = \ln\frac{10/\lambda}{15/\lambda} = \ln\frac{10}{15} = -(1{,}21 \times 10^{-4}\,\text{a}^{-1})t$$

$$-0{,}41 = -(1{,}21 \times 10^{-4}\,\text{a}^{-1})t$$

$$t = \frac{0{,}41}{1{,}21 \times 10^{-4}\,\text{a}^{-1}} = 3{,}4 \times 10^{3}\,\text{a}$$

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la edad de una momia, sabiendo que la actividad del ^{14}C es 8,5 des min^{-1} g^{-1}?

Ejemplo práctico B: ¿Cuál sería la actividad actual, en des min^{-1} g^{-1} de un objeto de madera supuestamente de 1100 años de edad?

La edad de la Tierra



▲ Una roca lunar que ha sido datada radiométricamente en alrededor de 4600 millones de años de antigüedad.

El esquema de la desintegración radiactiva natural de la Figura 26.2 sugiere que el destino final que espera a todo el $^{238}_{92}U$ que se encuentra en la naturaleza, es convertirse en plomo. Los minerales de uranio que se encuentran en la naturaleza siempre llevan asociado algo de plomo no radiactivo formado por desintegración radiactiva. A partir de la razón de las masas de $^{206}_{82}Pb$ a $^{238}_{92}U$ en estos minerales, es posible estimar la edad de la roca que contiene este mineral. Se entiende por edad de la roca el tiempo transcurrido desde que el magma fundido solidificó para formar la roca. Una hipótesis de este método es que el núclido radiactivo inicial, los núclidos estables finales y todos los productos de una serie de desintegración permanecen en la roca. Otra hipótesis es que todo el plomo presente inicialmente en la roca estaba formado por varios isótopos de plomo con sus abundancias naturales actuales.

La vida media del $^{238}_{92}U$ es $4{,}5 \times 10^{9}$ años. De acuerdo con el esquema de desintegración natural de la Figura 26.2, el cambio fundamental que ocurre cuando los átomos de $^{238}_{92}U$ y sus hijos pasan a través de la secuencia completa de etapas es

$$^{238}_{92}U \longrightarrow\ ^{206}_{82}Pb + 8\,^{4}_{2}He + 6\,^{0}_{-1}\beta$$

La secuencia de la desintegración $^{238}U \longrightarrow\ ^{206}Pb$ tiene 14 etapas. Sin embargo, la primera etapa tiene una vida media mucho más larga que cualquiera de las otras etapas de la serie. Entonces, puede pensarse que esta primera etapa es la determinante de la velocidad, siendo las etapas sucesivas más "rápidas". Como se discutió en el Capítulo 15, en la velocidad global, podemos despreciar el efecto de las etapas rápidas, que tienen lugar después de la etapa lenta, siendo ésta la etapa determinante de la velocidad. Por tanto, la vida

media del ^{238}U es prácticamente igual al tiempo necesario para convertir la mitad del ^{238}U inicial al isótopo ^{206}Pb. Descontando la masa de las partículas β^- podemos ver que por cada 238 g de uranio que sufre la desintegración completa, se producen 206 g de plomo y 32 g de helio.

Suponga que, en una roca hipotética que no contiene plomo inicialmente, se hubiera desintegrado 1,000 g de $^{238}_{92}U$ en el tiempo de una vida media, $4,51 \times 10^9$ años. Al final de este tiempo se debería haber desintegrado una cantidad de 0,500 g de $^{238}_{92}U$ y otros 0,500 g deberían estar presentes. La cantidad de $^{206}_{82}Pb$ presente en la roca debería ser

$$0,500 \text{ g } ^{238}_{92}U \times \frac{206 \text{ g } ^{206}_{82}Pb}{238 \text{ g } ^{238}_{92}u}$$

La razón plomo-206 a uranio-238 en la roca debería ser

$$^{206}_{82}Pb/^{238}_{92}U = 0,433/0,500 = 0,866$$

Si la razón de masas $^{206}_{82}Pb/^{238}_{92}U$ es menor de 0,866, la edad de la roca es menor de una vida media del $^{238}_{92}U$. Una razón mayor indica una edad mayor para la roca. Las mejores estimaciones de la edad de las rocas más antiguas y presumiblemente de la Tierra misma, son aproximadamente de $4,5 \times 10^9$ años. Estas estimaciones se basan en la razón $^{206}_{82}Pb/^{238}_{92}U$ y en las razones de otros pares de isótopos de las series de desintegración radiactiva natural.

26.6 Energías implicadas en las reacciones nucleares

Para describir el cambio de energía que acompaña a una reacción nuclear debemos utilizar la equivalencia masa-energía obtenida por Albert Einstein.

RECUERDE ▶ que la masa en la Ecuación (26.14) es la masa en reposo de la partícula, como se discutió en la Sección 9.3.

$$E = mc^2 \tag{26.14}$$

En un proceso, un cambio de energía va siempre acompañado por un cambio de masa y la constante que los relaciona es el cuadrado de la velocidad de la luz. En las reacciones químicas los cambios de energía son tan pequeños que los cambios de masa no son detectables (aunque sin embargo son reales). De hecho, en una reacción química basamos el ajuste de ecuaciones y los cálculos estequiométricos en el principio de conservación de la masa (no cambia). En las reacciones nucleares, las energías son órdenes de magnitud mayores que en las reacciones químicas. Se producen cambios perceptibles de la masa.

Si conocemos las masas exactas de los átomos, podemos calcular la energía de una reacción nuclear con la Ecuación (26.14). El término m es el cambio neto de masa, en kilogramos, c se expresa en metros por segundo y la energía resultante queda en julios. Otra unidad habitual de expresar la energía es el megaelectronvoltio (MeV). (Recuerde la equivalencia de la Sección 26.1, $1 \text{ eV} = 1,6022 \times 10^{-19}$ J.)

$$1 \text{ MeV} = 1,6022 \times 10^{-13} \text{ J} \tag{26.15}$$

La Ecuación (26.15) es un factor de conversión entre megaelectronvoltios y julios. También es útil un factor de conversión entre unidades de masa atómica (u) y julios (J). Podemos establecer esta relación determinando la energía asociada con una masa de 1 u. Vamos a basar nuestro cálculo en el carbono-12 y observe que 1 u es exactamente $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de carbono-12. Podemos calcular la masa, en gramos, correspondiente a 1 u de la siguiente manera:

$$1 \text{ u} \times \frac{1 \text{ átomo } ^{12}C}{12 \text{ u}} \times \frac{1 \text{ mol } ^{12}C}{6,0221 \times 10^{23} \text{ átomos } ^{12}C} \times \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ mol } ^{12}C} = 1,6606 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Convirtiendo este valor de m en kilogramos y utilizándolo en la Ecuación (26.14), resulta

$$E = \frac{1 \text{ u} \times 1,6606 \times 10^{-24} \text{ g}}{\text{u}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times (2,9979 \times 10^8)^2 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$= 1,4924 \times 10^{-10} \text{ J}$$

Por tanto, el equivalente de energía de 1 u es

$$1 \text{ unidad de masa atómica (u)} = 1{,}4924 \times 10^{-10} \text{ J} \qquad (26.16)$$

Finalmente, para expresar esta energía en MeV,

$$1 \text{ unidad de masa atómica (u)} = 1{,}4924 \times 10^{-10} \text{ J} \times \frac{1 \text{ MeV}}{1{,}6022 \times 10^{-13} \text{ J}} = 931{,}5 \text{ MeV} \qquad (26.17)$$

Utilizamos estos factores de conversión en el Ejemplo 26.5, junto con el principio de las reacciones nucleares: la razón masa total / energía de los productos es igual a la razón masa total /energía de los reactivos. Las masas necesarias para los cálculos en las reacciones nucleares son masas *nucleares*. La relación entre una masa nuclear y la masa de un núclido (masa atómica), es

$$\text{masa nuclear} = \text{masa (atómica) del núclido} - \text{masa de los electrones extranucleares}$$

EJEMPLO 26.5

Cálculo de la energía de una reacción nuclear con la relación masa-energía. ¿Cuál es la energía, expresada en julios y en megaelectronvoltios, asociada con la emisión α del ^{238}U?

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

Las masas (atómicas) de los núclidos en unidades de masa atómica (u) son

$$^{238}_{92}U = 238{,}0508 \text{ u} \qquad ^{234}_{90}Th = 234{,}0437 \text{ u} \qquad ^{4}_{2}He = 4{,}0026 \text{ u}$$

Solución

A continuación se muestra el cambio neto de masa que acompaña a la desintegración de un único núcleo de ^{238}U. Observe que las masas de los electrones extranucleares no entran en el cálculo del cambio neto de masa.

$$\text{cambio de masa} = \text{masa nuclear de } ^{234}_{90}Th + \text{masa nuclear de } ^{4}_{2}He - \text{masa nuclear de } ^{238}_{92}U$$

$$= [234{,}0437 \text{ u} - (90 \times \text{masa e}^-)] + [4{,}0026 \text{ u} - (2 \times \text{masa e}^-)] - [238{,}0508 \text{ u} - (92 \times \text{masa e}^-)]$$

$$= 234{,}0437 \text{ u} + 4{,}0026 \text{ u} - 238{,}0508 \text{ u} - 92 \times \text{masa e}^- + 92 \times \text{masa e}^-$$

$$= -0{,}0045 \text{ u}$$

RECUERDE ▸ que en los cálculos de una ecuación nuclear, puede utilizar tanto las masas (atómicas) nucleares como las de los núclidos. El cambio de masa será el mismo en los dos casos porque las masas de los electrones se cancelan.

Podemos utilizar esta pérdida de masa y los factores de conversión (26.16) y (26.17) para escribir

$$E = -0{,}0045 \text{ u} \times [(1{,}49 \times 10^{-10} \text{ J})/\text{u}] = -6{,}7 \times 10^{-13} \text{ J}$$

o

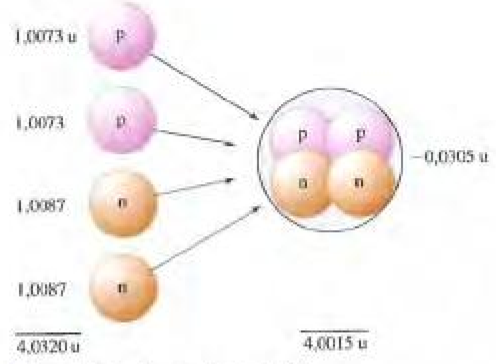
$$E = -0{,}0045 \text{ u} \times (931{,}5 \text{ MeV/u}) = -4{,}2 \text{ MeV}$$

El signo negativo indica que en la reacción nuclear se desprende energía. Es la energía cinética de la partícula α que se emite.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál es la energía asociada con la emisión α del ^{146}Sm (145,913053 u) a ^{142}Nd (141,907719 u)? Utilice 4,002603 u como la masa atómica de ^{4}He.

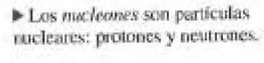
Ejemplo práctico B: La desintegración del ^{222}Rn por emisión de partículas α va acompañada por la pérdida de 5,590 MeV de energía. ¿Qué cantidad de masa, en unidades de masa atómica (u), se convierte en energía en este proceso?

La Figura 26.5 sugiere la formación del núcleo de un átomo de $^{4}_{2}He$ a partir de dos protones y dos neutrones. En este proceso hay un *defecto de masa* de 0,0305 u. Es decir, la masa de un núcleo de $^{4}_{2}He$ determinada experimentalmente es 0,0305 u *menor* que la masa total de dos protones y dos neutrones. La masa "perdida" se libera como energía. Mediante la Expresión (26.17) podemos demostrar que 0,0305 u de masa es equivalente a una ener-

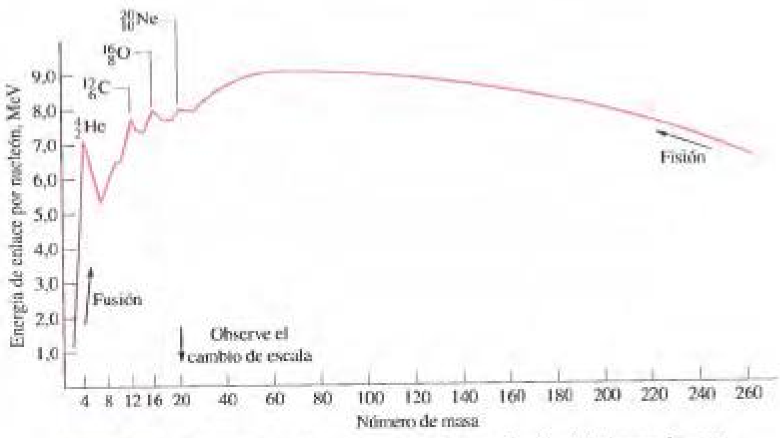


▲ FIGURA 26.5 **Energía de enlace nuclear en el $^4_2$He**
La masa de un núcleo de helio $^4_2$He es 0,0305 u (unidad de masa atómica) menor que la suma de las masas de dos protones y dos neutrones. La energía equivalente a esta pérdida de masa (llamada defecto de masa) es la energía nuclear que mantiene las partículas nucleares unidas entre sí.

gía de 28,4 MeV. Como ésta es la energía que se libera al formarse un núcleo de $^4_2$He, podemos llamar a esta energía, **energía de enlace nuclear**. Visto de otra manera, un núcleo de $^4_2$He tendría que absorber 28,4 MeV para conseguir la separación de sus protones y neutrones. Si consideramos que la energía de enlace está repartida igualmente entre los dos protones y los dos neutrones en el $^4_2$He , obtenemos la energía de enlace de 7,10 MeV por nucleón. Cálculos semejantes para otros núcleos dan lugar a los datos necesarios para representar el gráfico que se muestra en la Figura 26.6.


▶ Los *nucleones* son partículas nucleares: protones y neutrones.

La Figura 26.6 indica que la energía de enlace máxima por nucleón se encuentra en un núcleo con masa de aproximadamente 60. Este hallazgo conduce a dos conclusiones interesantes: (1) si los núcleos pequeños se combinan para dar un núcleo más pesado (hasta alrededor de $A = 60$), la energía de enlace por nucleón aumenta y cierta cantidad de masa se convierte en energía. La reacción nuclear es muy exotérmica.



▲ FIGURA 26.6 **Energía media de enlace por nucleón en función del número de masa**

Este proceso de *fusión* sirve como base a la bomba de hidrógeno. (2) Para los núcleos con número de masa por encima de 60, la adición de nucleones al núcleo debería requerir un gasto de energía (puesto que la energía de enlace por nucleón disminuye). Por otra parte, la *desintegración* de los núcleos más pesados en otros más ligeros, va acompañada por liberación de energía. Este proceso de *fisión* nuclear sirve como base a la bomba atómica y a los reactores de energía nuclear convencionales. Sin embargo, antes de considerar la fusión y la fisión nuclear vamos a ver la información que proporciona la Figura 26.6 sobre la estabilidad nuclear.

26.7 Estabilidad nuclear

Probablemente se le han ocurrido muchas preguntas al describir los procesos de desintegración nuclear: ¿por qué algunos núcleos radiactivos se descomponen por emisión α, otros por emisión β^-, y así sucesivamente? ¿Por qué los elementos más ligeros tienen tan pocos núclidos radiactivos naturales, mientras que los elementos más pesados parecen tener todos sus núclidos radiactivos?

La primera clave para responder a estas cuestiones procede de la Figura 26.6, donde están señalados específicamente algunos núclidos. Estos núclidos tienen energías de enlace por nucleón más altas que sus vecinos. Sus núcleos son especialmente estables. Esta observación es consistente con una teoría de la estructura nuclear conocida como *teoría de capas*. Se cree que en la formación de un núcleo los protones y neutrones ocupan una serie de capas nucleares. Este proceso es análogo a la construcción de la estructura electrónica de un átomo por adición sucesiva de electrones a las capas electrónicas. De la misma forma que en el método aufbau se producen periódicamente configuraciones electrónicas de estabilidad excepcional, así algunos núcleos adquieren una estabilidad especial cuando las capas nucleares están completas. Esta condición de estabilidad especial de un núcleo atómico se produce para unos determinados números de protones y neutrones, conocidos como **números mágicos** (*véase* la Tabla 26.2).

TABLA 26.2 Números mágicos en la estabilidad nuclear

Número de protones	Número de neutrones
2	2
8	8
20	20
28	28
50	50
82	82
114	126
	184

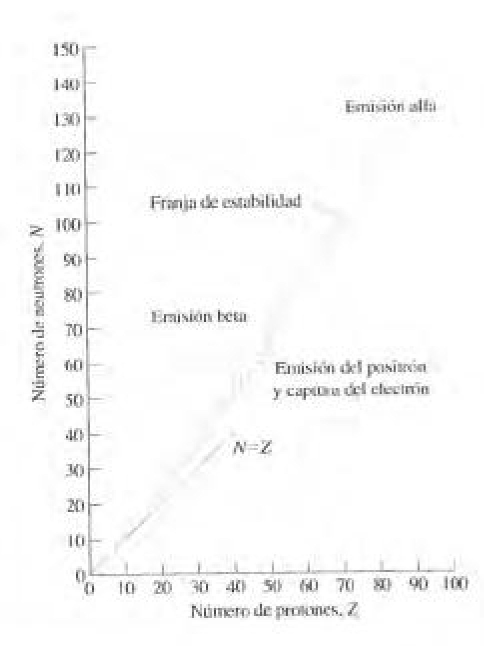
Otra observación en relación a los núcleos es que la situación más común entre los núcleos estables es para números *par* de protones y de neutrones. Hay muchos menos núcleos estables con números impar de protones y neutrones. En la Tabla 26.3 se resume la relación entre el número de protones (Z), el número de neutrones (*N*) y la estabilidad de los isótopos. En particular observe que los átomos estables con la combinación Z impar—*N* impar son muy escasos. Esta combinación se encuentra únicamente en los núclidos $^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$ y $^{14}_{7}N$. Otra observación es que los elementos con número atómico *impar* generalmente sólo tienen uno o dos isótopos estables, mientras que los de número atómico *par* tienen varios. Así, el F ($Z = 9$) y el I ($Z = 53$) tienen sólo un núclido estable cada uno, y el Cl ($Z = 17$) y el Cu ($Z = 29$) tienen dos cada uno. Por otra parte, el O ($Z = 8$) tiene tres, el Ca ($Z = 20$) tiene seis y el Sn ($Z = 50$) tiene diez.

TABLA 26.3 Distribución de los núclidos estables naturales

Combinación	Número de núclidos
Z par–*N* par	163
Z par–*N* impar	55
Z impar–*N* par	50
Z impar–*N* impar	4

Se cree que los neutrones proporcionan una fuerza nuclear de ligadura entre protones y neutrones formando una unidad estable. Sin los neutrones, las fuerzas electrostáticas de repulsión entre protones cargados positivamente harían que el núcleo estallara. Para los elementos con números atómicos más bajos (hasta aproximadamente $Z = 20$), el número de neutrones necesario para un núcleo estable es aproximadamente igual al número de protones, por ejemplo, $^{4}_{2}He$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{28}_{14}Si$, $^{40}_{20}Ca$. Para números atómicos más altos, debido al aumento de las fuerzas repulsivas entre los protones, se necesita mayor número de neutrones y la razón neutrón-protón (n/p) aumenta. Para el bismuto, la razón es aproximadamente 1,5:1. Para números atómicos por encima de 83, el núcleo es inestable, independientemente del número de neutrones presentes. Por tanto, todos los isótopos de los elementos conocidos con $Z > 83$ son radiactivos. La Figura 26.7 indica aproximadamente el intervalo para los valores de n/p en función del número atómico para los átomos estables.

Utilizando las ideas señaladas hasta ahora, los científicos nucleares han predicho la posible existencia de átomos de número atómico alto que deberían tener vidas medias muy largas. Esto se representa mediante un corredor de estabilidad en la Figura 26.7. Después de muchos años de investigación, se han creado algunos de estos átomos. En 1999, se ob-



▶ FIGURA 26.7
Relación neutrón-protón y estabilidad de los núclidos hasta $Z = 83$
Los puntos situados dentro de la franja de estabilidad identifican los núclidos estables. Algunos núclidos radiactivos se encuentran también en esta franja, pero la mayoría se encuentra fuera y se indica la forma de su desintegración radiactiva. Los núclidos estables de números atómicos bajos se encuentran sobre o cerca de la línea N = Z; tienen una razón neutrón a protón de uno o cercano a este valor. Para números atómicos mayores, las relaciones neutrón a protón aumentan hasta alrededor de 1,5.

tuvieron los isótopos, todavía sin nombrar, $^{287}114$ y $^{289}114$, con vidas medias de 5 s y 30 s, respectivamente, mediante el bombardeo de un blanco de plutonio-242 con iones Ca-48. Aunque estas vidas medias pueden parecer cortas, son prácticamente una eternidad comparadas con las vidas medias de otros muchos átomos pesados que están en el intervalo de microsegundos.

EJEMPLO 26.6

Predicción de núcleos radiactivos. ¿Cuáles de los siguientes núclidos espera que sean estables y cuáles radiactivos? **(a)** ^{82}As; **(b)** ^{118}Sn; **(c)** ^{214}Po.

Solución

(a) El arsénico-82 tiene $Z = 33$ y $N = 49$. Esta es una combinación impar-impar que se encuentra sólo en cuatro de los elementos más ligeros. El ^{82}As es radiactivo. (Observe también que este núclido está fuera de la franja de estabilidad en la Figura 26.7).

(b) El número atómico del Sn es 50, un número mágico. El número de neutrones es 68 en el núclido ^{118}Sn. Esta combinación es par-par y es de esperar que el núcleo sea estable. Además, la Figura 26.7 muestra que este núclido está dentro de la franja de estabilidad. El ^{118}Sn es un núclido estable.

(c) El número atómico del ^{214}Po es 84. Todos los átomos conocidos con $Z > 83$ son radiactivos. El ^{214}Po es radiactivo.

Ejemplo práctico A: ¿Cuál de los siguientes núclidos espera que sea estable y cuál radiactivo? **(a)** ^{88}Sr; **(b)** ^{118}Cs; **(c)** ^{30}S.

Ejemplo práctico B: Escriba ecuaciones nucleares aceptables para representar la desintegración radiactiva de los isótopos del flúor ^{17}F y ^{22}F.

26.8 Fisión nuclear

En 1934, Enrico Fermi propuso que los elementos transuránidos podían obtenerse bombardeando uranio con neutrones. El razonamiento fue que la pérdida sucesiva de partículas β^- debería producir un aumento en el número atómico, quizás hasta 96. Cuando se llevaron a cabo estos experimentos, se encontró que, de hecho, el producto emitía partículas β^-. Pero en 1983, Otto Hahn, Lise Meitner y Fritz Strassman comprobaron mediante análisis químicos que los productos no correspondían a elementos con $Z > 92$. Tampoco eran elementos próximos al uranio, Ra, Ac, Th y Pa. Por el contrario, los productos eran isótopos radiactivos de elementos mucho más ligeros, tales como Sr y Ba. El bombardeo de los núcleos de uranio con neutrones hace que en algunos de ellos se produzca una **fisión** en fragmentos más pequeños, como se sugiere en la Figura 26.8.

▶ Ida Tacke Nodack, codescubridora del elemento renio, fue la primera persona que sugirió que los experimentos de Fermi habían producido la fisión. Su explicación no fue aceptada de forma general hasta varios años después.

La energía equivalente a la masa destruida en una fisión es algo variable, pero la energía media es aproximadamente $3{,}20 \times 10^{-11}$ J (200 MeV)

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{236}_{92}U \longrightarrow \text{fragmentos de fisión} + \text{neutrones} + 3{,}20 \times 10^{-11}\ J$$

Una energía de $3{,}20 \times 10^{-11}$ J puede parecer pequeña, pero esta energía es para la fisión de un *sólo* núcleo de $^{235}_{92}U$. ¿Cuál sería la energía para la fisión de 1,00 g de $^{235}_{92}U$?

$$? \text{ kJ} = 1{,}00 \text{ g } ^{235}U \times \frac{1 \text{ mol } ^{235}U}{235 \text{ g } ^{235}U} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos } ^{235}U}{1 \text{ mol } ^{235}U} \times \frac{3{,}20 \times 10^{-11} \text{ J}}{1 \text{ átomo } ^{235}U}$$

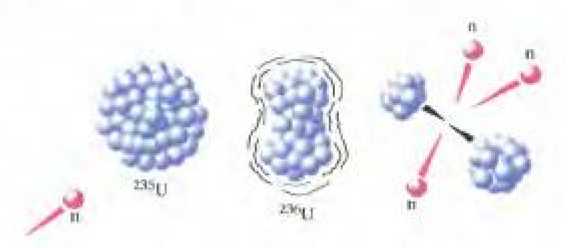
$$= 8{,}20 \times 10^{10} \text{ J} = 8{,}20 \times 10^{7} \text{ kJ}$$

¡Esta es una cantidad de energía enorme! Para desprender esta misma cantidad de energía sería necesaria la combustión completa de casi tres toneladas de carbón.

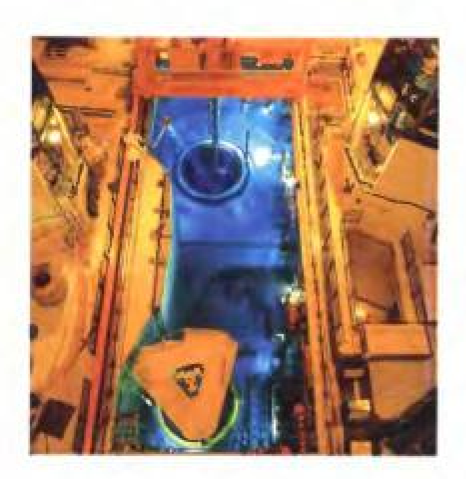
Reactores nucleares

En la fisión del $^{235}_{92}U$, como media, se liberan 2,5 neutrones por cada fisión. Estos neutrones, como media, producen 2 o más fisiones. Los neutrones producidos en este segundo choque, producen otras cuatro o cinco fisiones y así sucesivamente. El resultado es una *reacción en cadena*. Si la reacción no se controla, la energía liberada provoca una explosión; este es el fundamento de la bomba atómica. La fisión conduce a una explosión incontrolada solamente si la cantidad de ^{235}U supera la masa crítica. La *masa crítica* es la cantidad de ^{235}U suficientemente grande como para retener los neutrones necesarios que mantengan la reacción en cadena. Las cantidades menores a ésta son subcríticas: los neutrones se escapan a una velocidad demasiado grande para producir la reacción en cadena.

En un reactor nuclear, se controla la liberación de la energía de fisión. En la Figura 26.9 se representa un diseño frecuente, llamado *reactor de agua a presión* (PWR, acrónimo de Pressurized Water Reactor). En la parte interna del reactor, se encuentran barras de combustible rico en uranio suspendidas en agua que se mantiene a una presión de 70 a 150 atm. El agua tiene un propósito doble. En primer lugar, ralentiza los neutrones procedentes de la fisión de forma que tengan sólo la energía térmica normal. Estos neutrones térmicos, son capaces de inducir la fisión mejor que los muy energéticos. En este sentido, el agua actúa de **moderador.** El agua también actúa como un medio de transferencia de ca-



▶ **FIGURA 26.8**
Fisión nuclear del $^{235}_{92}U$ con neutrones térmicos
Un núcleo de $^{235}_{92}U$ es golpeado por un neutrón que posee la energía térmica ordinaria. Primero se produce el núcleo inestable de $^{236}_{92}U$; después éste se rompe en un fragmento ligero, otro pesado y varios neutrones. Son posibles muchos fragmentos nucleares pero el número de masa más probable para el fragmento ligero es 97 y para el pesado, 137.

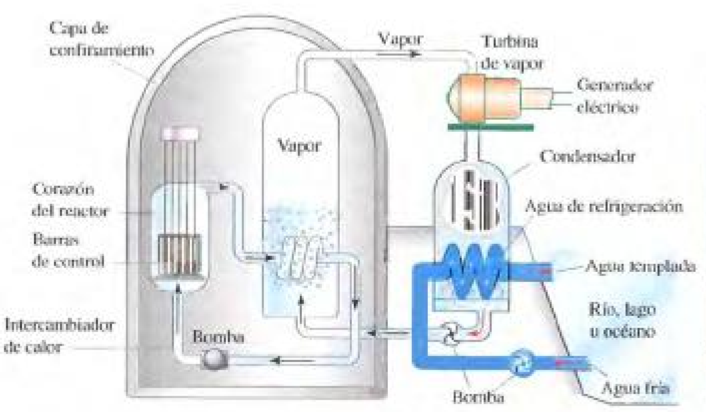


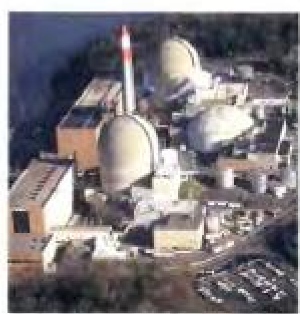
▶ **El núcleo de un reactor nuclear** El brillo azul característico del agua alrededor del núcleo se denomina *radiación Cerenkov* (o efecto Cerenkov). Se produce cuando las partículas cargadas atraviesan un medio transparente más rápidamente que la luz en el mismo medio. Las partículas cargadas proceden de la fisión nuclear. La radiación es análoga a la onda de choque que se produce en un estampido sónico.



Simulación del funcionamiento de las barras de control en un reactor nuclear

lor. La energía de la fisión mantiene el agua a temperatura alta (aproximadamente 300 °C). El agua a temperatura alta se pone en contacto con agua más fría en un intercambiador de calor. El agua más fría se convierte en vapor que mueve una turbina, que a su vez, mueve un generador eléctrico. Un componente final del reactor nuclear es un conjunto de **barras de control**, normalmente de metal cadmio, cuya función es absorber neutrones. Cuando se bajan las barras y se introducen en el reactor, el proceso de fisión disminuye de velocidad. Cuando se suben las barras, la densidad de neutrones y la velocidad de la fisión aumentan.





▲ **FIGURA 26.9 Reactor nuclear de agua a presión**
(a) Representación esquemática de una central nuclear. (b) Una central nuclear en el estado de Nueva York.



(a)



(b)



(c)

▲ **(a)** El reactor nuclear de Three Mile Island, donde tuvo lugar un pequeño accidente nuclear en 1979. **(b)** Un pino mutado frente al reactor nuclear de Chernobyl, donde tuvo lugar un importante accidente nuclear en 1986. **(c)** Una central nuclear en Francia que ha funcionado durante décadas sin accidentes.



¿Está preguntándose ...?

¿Sobre la seguridad en un reactor nuclear?

Ha habido dos accidentes destacados en centrales nucleares. El primero ocurrió en la central de Three Mile Island cerca de Middleton, Pensilvania, en 1979. Este reactor es del tipo de agua ligera, en el que se utiliza el agua como moderador y refrigerante. En este accidente se perdió parte del refrigerante (también moderador); la reacción en cadena en el reactor se paró porque había pocos neutrones lentos. Sin embargo la desintegración radiactiva de los fragmentos de la fisión continuó haciendo que las barras de combustible se pusieran muy calientes. Se produjo una fusión parcial, que a su vez causó una fractura en uno de los reactores. La fractura permitió la fuga de una pequeña cantidad de vapor radiactivo a la atmósfera. El reactor ahora está sellado, pero los robots electrónicos han descubierto un daño considerable en las barras de combustible.

El segundo incidente ocurrió en Chernobyl, Ucrania, en 1986. Aquí se utilizaba grafito como moderador. Cuando el refrigerante falló debido a un error humano, se perdió el control de la reacción en cadena. Continuó con una tremenda subida de temperatura que produjo una fusión. Durante la fusión, el moderador de grafito que rodea las barras, ardió y el reactor expulsó humo radiactivo. Los materiales radiactivos se dispersaron por gran parte de Europa, Canadá y los Estados Unidos. Aunque sólo unas docenas de personas murieron en el accidente de Chernobyl, con el tiempo muchas morirán de cáncer por la radiación. Este tipo de accidente ocurrido en Chernobyl no puede suceder en un reactor de agua ligera en donde el refrigerante es el moderador.

Otras naciones han utilizado energía nuclear sin sufrir accidentes. En Francia y Japón, dos terceras partes de la energía eléctrica se produce en centrales nucleares. El grado de seguridad en los reactores nucleares es particularmente alto pero la necesidad de almacenamiento de los residuos nucleares producidos es un problema preocupante. La forma de tratar estos problemas se discute en el apartado *Atención a...* de este capítulo.

Reactores reproductores

Todo lo que se necesita para iniciar la fisión del ${}^{235}_{92}U$ son neutrones con energías térmicas ordinarias. Por el contrario, los núcleos de ${}^{238}_{92}U$, que es el núclido abundante del uranio (99,28 %) sufren las siguientes reacciones solamente cuando chocan con neutrones energéticos.

$$ {}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U $$

$$ {}^{239}_{92}U \longrightarrow {}^{239}_{93}Np + {}^{0}_{-1}\beta $$

$$ {}^{239}_{93}Np \longrightarrow {}^{239}_{94}Pu + {}^{0}_{-1}\beta $$

Un núclido susceptible de fisión como el ${}^{235}_{92}U$, se llama *fisionable;* el ${}^{239}_{94}Pu$ es también fisionable. Un núclido como el ${}^{238}_{92}U$, que puede convertirse en un núclido fisionable, se dice que es *fértil.* En un *reactor nuclear reproductor,* una pequeña cantidad de núclido fisionable proporciona los neutrones que convierten una gran cantidad de núclido fértil en uno fisionable. (El núclido fisionable recién formado participa después en una reacción en cadena automantenida.)

Una ventaja obvia del reactor reproductor es que la cantidad de combustible de uranio disponible, se multiplica inmediatamente por un factor aproximado de 100. Esta es la proporción de ${}^{238}_{92}U$ a ${}^{235}_{92}U$ en el uranio natural. Pero la ventaja potencial es incluso mayor. Los reactores reproductores podrían utilizar como combustible nuclear, materiales que tienen contenidos incluso muy bajos de uranio, tales como depósitos de esquistos con 0,006 % en masa de U, aproximadamente.

Sin embargo los reactores reproductores tienen importantes desventajas. Esto es especialmente cierto para el tipo conocido como el *reactor reproductor rápido de metal-líquido* (LMFBR, acrónimo de Liquid-Metal-cooled Fast Breeder Reactor). Los sistemas deben diseñarse para manejar un metal líquido como el sodio que se hace muy radiactivo en el reactor. Además, las velocidades de producción de calor y neutrones son mayo-

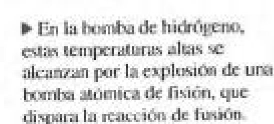
res en el LMFBR que en el PWR de forma que los materiales se deterioran más rápidamente. Quizás los mayores problemas sin resolver son los del manejo de residuos radiactivos y el procesado posterior del combustible de plutonio. El plutonio es una de las sustancias más tóxicas conocidas. Puede causar cáncer de pulmón cuando se inhala incluso en cantidades de microgramos (10^{-6} g). Además, debido a su larga vida (24 000 a) cualquier accidente que implique al plutonio podría dejar un área afectada contaminada casi permanentemente.

26.9 Fusión nuclear

La **fusión** de los núcleos atómicos es el proceso que origina energía en el sol. La base de la bomba de hidrógeno es la reacción de fusión no controlada. Una reacción de fusión controlada, podría proporcionar una fuente casi ilimitada de energía. La reacción nuclear que constituye la promesa más inmediata es la reacción del deuterio-tritio.

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

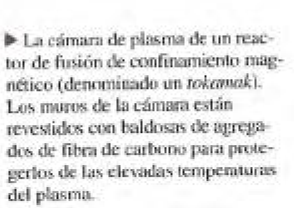
Las dificultades para desarrollar una fuente de energía por fusión probablemente no tienen precedente en la historia de la tecnología. De hecho, todavía no se ha demostrado por completo que sea factible una reacción de fusión controlada. Hay muchos problemas. Para que se produzca su fusión, los núcleos de deuterio y tritio son forzados a aproximarse mucho. Como los núcleos atómicos se repelen entre sí, esta aproximación tan estrecha, requiere que estos núcleos posean energías térmicas muy altas. A las temperaturas necesarias para iniciar una reacción de fusión, los gases están completamente ionizados en una mezcla de núcleos atómicos y electrones conocida como *plasma*. Para iniciar una reacción automantenida, (aquella reacción que desprende más energía que la necesaria para que comience), se necesitan temperaturas de plasma todavía más altas (por encima de 40 000 000 K). Debe diseñarse un método para confinar el plasma fuera del contacto con otros materiales. El plasma cede energía térmica a cualquier material con el que choque. Además, para que la reacción de fusión se produzca, el plasma debe encontrarse con una densidad suficientemente alta durante un cierto tiempo. Los dos métodos de mayor interés consisten en un confinamiento en un campo magnético y en el calentamiento de una pastilla de deuterio-tritio congelado, mediante radiación láser. Otros problemas técnicos son el manejo de litio líquido, que es el medio de transferencia de calor previsto y también la fuente de tritio ($^{3}_{1}H$).


▶ En la bomba de hidrógeno, estas temperaturas altas se alcanzan por la explosión de una bomba atómica de fisión, que dispara la reacción de fusión.

$$^{6}_{3}Li + \underset{(\text{rápido})}{^{1}_{0}n} \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}H + \underset{(\text{lento})}{^{1}_{0}n}$$

Finalmente, para el método del recinto magnético, el campo magnético debe producirse por imanes superconductores, cuyo funcionamiento es muy caro actualmente.




▶ La cámara de plasma de un reactor de fusión de confinamiento magnético (denominado un *tokamak*). Los muros de la cámara están revestidos con baldosas de agregados de fibra de carbono para protegerlos de las elevadas temperaturas del plasma.

Las ventajas de la fusión frente a la fisión podrían ser enormes. Puesto que el deuterio supone uno por cada 6500 átomos de H, los océanos del mundo pueden proporcionar una cantidad casi ilimitada de combustible nuclear. Se estima que hay suficiente litio en la Tierra para proporcionar una fuente de tritio durante aproximadamente 1 millón de años.

26.10 Efecto de la radiación sobre la materia

Aunque hay diferencias sustanciales en la forma con que las partículas α, las partículas β y los rayos γ interaccionan con la materia, comparten una característica importante: separan los electrones de los átomos y las moléculas para producir iones. El poder ionizante de la radiación puede describirse en función del número de pares de iones formado por centímetro recorrido a través de un material. Un *par iónico* consiste en un electrón ionizado y el ion positivo resultante. Las partículas alfa son las que tienen el poder ionizante más alto, seguidas por las partículas β y después los rayos γ. Los electrones ionizados, producidos por colisiones directas de las partículas de la radiación con átomos, se denominan electrones *primarios*. Estos electrones, a su vez, pueden poseer suficiente energía para producir ionizaciones *secundarias*.

No todas las interacciones entre radiación y materia producen pares iónicos. Los electrones, en algunos casos, pueden simplemente pasar a niveles de energía atómicos o moleculares más altos. La vuelta de estos electrones a sus estados normales, va acompañada por radiación, rayos X, luz ultravioleta o visible, dependiendo de las energías implicadas. En la Figura 26.10 se describen algunas de las posibilidades descritas.

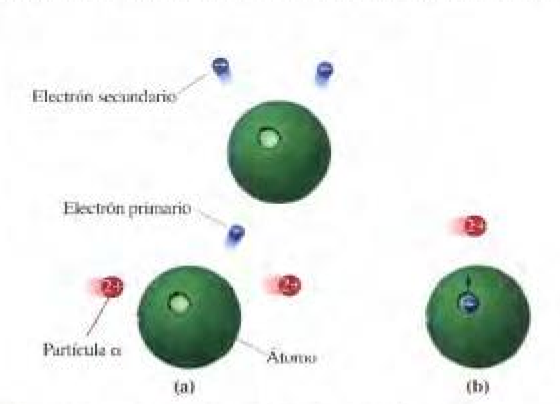


▲ Tarjeta de identificación utilizada para detectar la radiación.

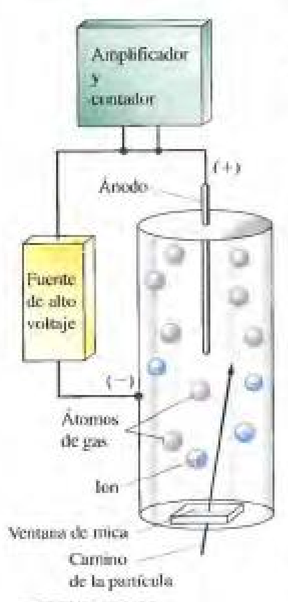
Detectores de radiación

Las interacciones de la radiación con la materia pueden servir como base para la detección de radiación y la medida de su intensidad. Uno de los métodos más sencillos es el que utilizó Henri Becquerel en su descubrimiento de la radiactividad, la exposición de una placa fotográfica como en los detectores de placa. El efecto de las partículas α y β y los rayos γ sobre una emulsión fotográfica es semejante a la de los rayos X.

La *cámara de burbuja* es un tipo de detector utilizado para estudiar la radiación de alta energía, como los rayos γ. En este dispositivo, un líquido que normalmente es hidrógeno, se mantiene justo en su punto de ebullición. Cuando se producen los pares iónicos por el paso de una radiación ionizante, se forman burbujas de vapor alrededor de los iones.



▲ **FIGURA 26.10 Algunas interacciones de la radiación con la materia**
(a) La producción de electrones primarios y secundarios por colisiones. **(b)** La excitación de un átomo por el paso de una partícula α. Un electrón pasa a un nivel de energía más alto dentro del átomo. El átomo excitado vuelve a su estado normal emitiendo radiación.



▲ FIGURA 26.11

Contador Geiger-Müller

La radiación entra en el tubo G-M a través de la ventana de mica. La radiación ioniza parte del gas (normalmente argón) en el tubo. Un pulso de corriente eléctrica pasa por el circuito eléctrico y se mide en un contador.

Los rastros de las burbujas se pueden fotografiar y analizar, de forma que los diferentes tipos de radiación producen diferentes rastros. Las partículas cargadas, por ejemplo, pueden detectarse por su desviación en un campo magnético.

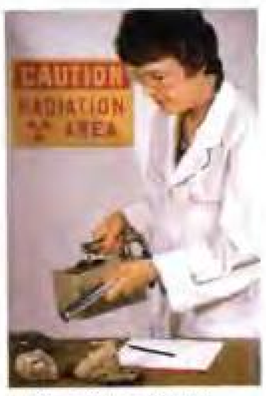
El dispositivo más habitual para detectar y medir la radiación ionizante es el *contador Geiger-Müller (GM)* representado en la Figura 26.11. El contador GM consiste en un cátodo cilíndrico con un ánodo de alambre a lo largo de su eje. El ánodo y el cátodo se encierran en un tubo de vidrio lleno de gas. La radiación ionizante que pasa a través del tubo produce iones primarios seguido por ionización secundaria. Los iones positivos son atraídos por el cátodo y los electrones por el ánodo conduciendo a un pulso de corriente eléctrica. El tubo se carga rápidamente preparándose para la siguiente ionización. Se cuentan los pulsos de corriente eléctrica.

Un detector ampliamente utilizado en estudios biológicos es el *contador de centelleo*. Es especialmente útil para detectar radiación que no es suficientemente energética para producir ionización. La radiación excita algunos átomos en el medio; cuando estos átomos vuelven a su estado fundamental, emiten pulsos de luz que pueden contarse. La emisión de luz es similar a la producida cuando en una pantalla de televisión el fósforo es golpeado por los rayos catódicos.

Efecto de la radiación ionizante sobre la materia viva

La vida existe en presencia de un fondo de radiación ionizante de origen natural, rayos cósmicos, luz ultravioleta y emanaciones de elementos radiactivos como el uranio de las rocas. El nivel de esta radiación varía de un punto a otro de la Tierra, siendo mayor, por ejemplo, a altitudes mayores. Sólo en los últimos tiempos, los humanos están siendo capaces de crear situaciones en las que los organismos vivos pueden estar expuestos a niveles de radiación significativamente mayores que el fondo de radiación natural.

Las interacciones de la radiación con la materia viva son las mismas que con otras formas de materia, ionización, excitación y disociación de las moléculas. No hay duda sobre el efecto de grandes dosis de radiación ionizante sobre los organismos, los organismos son destruidos. Pero incluso ligeras exposiciones a la radiación ionizante pueden causar cambios en los cromosomas celulares. Por tanto, se cree que incluso con dosis bajas, la radiación ionizante puede provocar defectos de nacimiento, leucemia, cáncer de huesos y otras formas de cáncer. La cuestión a resolver urgentemente que ha eludido cualquier respuesta definitiva es hasta qué punto un aumento en la incidencia de defectos de nacimiento y de cáncer pudieran estar causados por ciertos niveles de radiación.



▲ Una geóloga utilizando un contador Geiger-Müller para comprobar la radiactividad de rocas.

Dosis de radiación

Una unidad utilizada durante mucho tiempo para describir la exposición a la radiación es el rad. Un **rad** (dosis de radiación absorbida), acrónimo de "radiation absorbed dose", corresponde a la absorción de 1×10^{-2} J de energía por kilogramo de materia. Sin embargo, el efecto de la dosis de un rad sobre la materia viva es variable y la mejor unidad es la que tiene en cuenta esta característica. El **rem** (variación equivalente para el hombre), acrónimo de "radiation equivalent man", es el rad multiplicado por la *efectividad biológica relativa* (Q). El factor Q tiene en cuenta que las mismas dosis de diferentes tipos pueden tener efectos diferentes. En la Tabla 26.4 se muestran algunas unidades de radiación.

Se cree que una dosis de 1000 rem absorbida en un intervalo corto de tiempo mataría al 100 % de la población. Una dosis intermedia de 450 rem probablemente produciría la muerte en 30 días al 50 % de la población. Una dosis única de 1 rem recibida por un millón de personas provocaría alrededor de 100 casos de cáncer en 20-30 años. La radiación total recibida, procedente de fuentes normales, por la mayor parte de la población mundial, es aproximadamente 0,13 rem [130 milirem (mrem)] al año. La dosis recibida en un examen de rayos-X es aproximadamente 20 mrem.

Algunas de las previsiones sobre dosis de radiación y sus efectos anticipados se basan en (1) historiales médicos de supervivientes a las explosiones atómicas de Hirosima y Na-

TABLA 26.4 Unidades de radiación[a]

Unidad	Definición
Desintegración radiactiva:	
Becquerel, Bq	s^{-1} (desintegraciones por segundo)
Curie, Ci	Una cantidad de material radiactivo que se desintegra a la misma velocidad que 1 g de radio ($3{,}70 \times 10^{10}$ des/s) $1\ Ci = 3{,}70 \times 10^{10}\ Bq$
Dosis absorbida:	
Gray, Gy	Un gray de radiación almacena un julio de energía por kilogramo de materia
Rad	1 rad = 0,01 Gy
Dosis equivalente:	
Sievert, Sv	1 Sv = 100 rem
Rem	1 rem = 1 rad × Q El factor de calidad, Q, es alrededor de 1 para rayos X, rayos γ y partículas β^-; 3 para neutrones lentos; 10 para protones y neutrones rápidos y 20 para partículas α

[a] Las unidades SI se muestran en color azul. Las fuentes de radiación α son relativamente inofensivas cuando son externas al cuerpo y extremadamente peligrosas cuando son ingeridas dentro del cuerpo, como en los pulmones o estómago. Otras formas de radiación (como los rayos X o los rayos γ) al ser muy penetrantes, son peligrosas incluso cuando son externas al cuerpo.

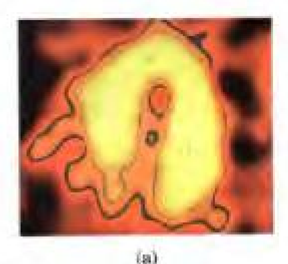
gasaki, (2) la incidencia de leucemia y otros tipos de cáncer en los niños cuyas madres recibieron radiación para diagnóstico durante la gestación, y (3) la existencia de cáncer de pulmón entre los mineros de uranio en los Estados Unidos. ¿Qué nos dice todo esto sobre un nivel seguro de exposición a la radiación? Un método ha sido extrapolar estas dosis altas a las dosis más bajas que afectan a la población general. Esto ha conducido al National Council on Radiation Protection and Measurements de los Estados Unidos a recomendar que la dosis para la población general debe estar limitada a 0,17 rem (170 mrem) por año procedente de todas las fuentes sobre el fondo de radiación natural. Sin embargo, los expertos no están de acuerdo en cómo se deben extrapolar a dosis bajas, los datos observados para exposiciones a dosis altas. Algunos expertos creen que la cifra 0,17 rem/a es demasiado alta. Si es así, una dosis adicional de 0,17 rem/a por encima de los niveles de fondo normal podría causar aumentos estadísticamente significativos en la incidencia de defectos de nacimiento y cánceres

26.11 Aplicaciones de los radioisótopos

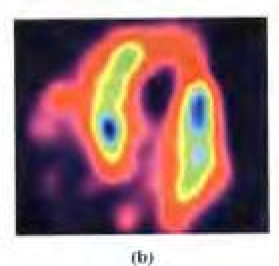
Se ha descrito tanto la capacidad destructiva de las reacciones nucleares como el potencial de estas reacciones para proporcionar nuevas fuentes de energía. Igualmente importantes aunque menos difundidas son las aplicaciones prácticas de la radiactividad. Cerramos este capítulo con una breve revisión de algunas aplicaciones de los radioisótopos.

Terapia del cáncer

La radiación ionizante en dosis bajas puede inducir cánceres, pero esta misma radiación, particularmente los rayos γ, también se utiliza en el tratamiento del cáncer. Aunque la radiación ionizante tiende a destruir todas las células, las células cancerosas son destruidas más fácilmente que las normales. Así, en la dosis adecuada, un haz de rayos γ o de rayos X de alta energía dirigido cuidadosamente puede utilizarse para detener el crecimiento de las células cancerosas. También está comenzando a utilizarse para algunos tipos de cáncer, la terapia con radiación que emplea haces de protones o neutrones.



(a)



(b)

▲ **La medicina nuclear proporciona métodos para la diagnosis en situaciones críticas**
En estos registros de talio-201 de un corazón, los rayos γ liberados por la desintegración radiactiva del ^{201}Tl se detectan y se utilizan para proporcionar una imagen del flujo de la sangre hacia la pared del corazón (músculo cardíaco). **(a)** Pared de corazón normal; **(b)** corazón con flujo sanguíneo deficiente.

Trazadores radiactivos

Las pequeñas diferencias de masa entre los isótopos de un elemento pueden producir pequeñas diferencias en las propiedades físicas. Las diferentes velocidades de difusión del $^{238}UF_6(g)$ y $^{235}UF_6(g)$ proceden de estas diferencias de masa (*véase* la Sección 6.8). En general, las propiedades físicas y químicas de los isótopos de un elemento son prácticamente idénticas. Sin embargo, si uno de los isótopos es radiactivo, sus efectos pueden seguirse con detectores de radiación. Este es el principio en el que se basan los *trazadores radiactivos* o átomos marcados. Por ejemplo, si una pequeña cantidad del ^{32}P radiactivo (como fosfato) se añade a una disolución de nutriente con la que se alimenta a las plantas, la incorporación de todos los átomos de fósforo radiactivos y no radiactivos, puede seguirse haciendo un mapa de las regiones de la planta que se hacen radiactivas. De forma similar, la trayectoria del iodo (como ion ioduro) en el cuerpo de una persona, puede determinarse tomando una bebida con una disolución de ioduros disueltos que contiene una pequeña cantidad de ioduro radiactivo como marcador. De esta forma pueden detectarse anormalidades en la glándula tiroides. Como el I^- se concentra en el tiroides, las personas pueden protegerse ingiriendo ioduros no radiactivos antes de exponerse a un ioduro radiactivo. El tiroides llega a saturarse con el ioduro no radiactivo y rechaza el ioduro radiactivo. En algunas regiones de Europa se distribuyeron tabletas de ioduro a la población antes de la llegada de la lluvia radiactiva procedente del accidente nuclear de Chernobyl en 1986.

Las aplicaciones industriales de los marcadores son también numerosas. La trayectoria de un catalizador en una planta química puede seguirse incorporando un marcador radiactivo en el catalizador, por ejemplo, ^{192}Ir, en un catalizador de Pt-Ir. Controlando la actividad del ^{192}Ir, se puede determinar la velocidad con la que es arrastrado el catalizador y determinar las partes de la planta donde se encuentra.

Estructuras y mecanismos

El mecanismo de una reacción química o la estructura de una especie, pueden deducirse con frecuencia a partir de experimentos que utilizan isótopos radiactivos como marcadores. Considere la siguiente prueba experimental sobre los dos átomos de S en el ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, que no son equivalentes.

Se prepara $S_2O_3^{2-}$ a partir de azufre radiactivo (^{35}S) y ion sulfito que contiene el isótopo no radiactivo ^{32}S.

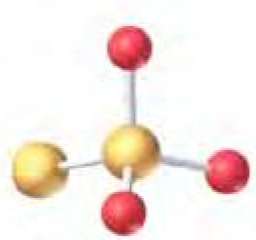
$$^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-} \longrightarrow {}^{35}S\,{}^{32}SO_3^{2-} \tag{26.18}$$

Cuando el ion tiosulfato se descompone por acidificación, toda la radiactividad aparece en el precipitado de azufre y ninguna en el $SO_2(g)$. Los enlaces de los átomos de ^{35}S deben ser diferentes de los átomos ^{32}S (*véase* la Figura 26.12).

$$^{35}S\,{}^{32}SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2O + {}^{32}SO_2(g) + {}^{35}S(s) \tag{26.19}$$

En la reacción (26.20), se añade KIO_4 no radiactivo a una disolución que contiene ion ioduro marcado con el isótopo radiactivo ^{128}I. Toda la radiactividad aparece en el I_2 y ninguna en el IO_3^-. Esto prueba que todo el IO_3^- que se produce por reducción del IO_4^- y no por oxidación del I^-.

$$IO_4^- + 2\,{}^{128}I^- + H_2O \longrightarrow {}^{128}I_2 + IO_3^- + 2\,OH^- \tag{26.20}$$



▲ FIGURA 26.12
Estructura del ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$
El átomo de S central está en el estado de oxidación +6. El átomo de S terminal está en el estado de oxidación −2.

Química analítica

El procedimiento habitual de analizar una sustancia por precipitación, implica filtración, lavado, secado y la pesada de un precipitado puro. Una alternativa consiste en incorporar un isótopo radiactivo en el reactivo precipitante. Midiendo la actividad del precipitado y



▲ Se utilizó la activación de neutrones para demostrar que esta pintura no fue pintada por Rembrandt, sino por un artista de la escuela de Rembrandt.

comparándola con la de la disolución original, es posible calcular la cantidad de precipitado sin tener que purificar, secar y pesar.

Otro método importante en química analítica es el *análisis por activación de neutrones*. En este procedimiento, la muestra que va a ser analizada, normalmente no radiactiva, se bombardea con neutrones; el elemento de interés se convierte en un isótopo radiactivo. La conversión de un isótopo estable (X) en uno inestable (X*) por captura de neutrones puede representarse por

$$^{A}X + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{(A+1)}X^{*} \longrightarrow ^{(A+1)}X + \gamma$$

En este ejemplo, el núcleo excitado que se forma se desactiva con emisión de rayos γ de una energía característica. Sin embargo los núcleos activados por neutrones pueden desactivarse de otras maneras, con emisión β por ejemplo. Se mide la actividad del isótopo radiactivo formado. Esta medida junto con otros factores como la velocidad de bombardeo de neutrones, la vida media del isótopo radiactivo y la eficiencia del detector de radiación, puede utilizarse para calcular la cantidad de elemento en la muestra. Este método es especialmente atractivo porque (1) se pueden determinar cantidades del elemento del orden de trazas (a veces en partes por billón o menos); (2) se puede analizar una muestra sin destruirla; y (3) la muestra puede estar en cualquier estado de agregación de la materia, incluyendo materiales biológicos. El análisis por activación de neutrones puede utilizarse, por ejemplo, para determinar la autenticidad de pinturas antiguas. (Los antiguos maestros fabricaban sus propias pinturas. Se pueden detectar fácilmente las diferencias en la composición de las pinturas mediante los elementos traza que contienen).

Tratamiento con radiación

El tratamiento con radiación describe las aplicaciones industriales de la radiación ionizante, rayos γ procedentes del ^{60}Co o haces de electrones procedentes de aceleradores de electrones. La radiación ionizante se utiliza en la producción de algunos materiales o para modificar sus propiedades. Actualmente su mayor aplicación es en la ruptura, reforma y uniones transversales de cadenas de polímeros que modifican las propiedades físicas y mecánicas de los plásticos utilizados en productos de tipo esponjoso, aislamientos eléctricos y materiales para empaquetado. La radiación ionizante se utiliza para esterilizar instrumental médico, como hilos para suturas, jeringuillas y ropa de hospital. En las plantas de tratamiento de aguas residuales, la radiación se utiliza para disminuir el tiempo de sedimentación de los barros residuales y matar gérmenes patógenos. Una aplicación actualmente en desarrollo es la conservación de alimentos en algunos casos, como una alternativa a las conservas, liofilización o refrigeración. En el tratamiento con radiación, el material irradiado *no* se convierte en radiactivo aunque la radiación ionizante puede producir algunos cambios químicos.



▲ Los hongos de la derecha han sido tratados con radiación.

Atención a... Eliminación de residuos radiactivos



▲ **Vertido de vidrio fundido con residuos nucleares. Un método de innovilización de los residuos nucleares.**

Una ventaja característica de la producción de energía nuclear sobre la utilización de combustibles fósiles es que no produce los contaminantes del aire, óxidos de azufre y nitrógeno. La producción de energía nuclear tampoco da lugar a $CO_2(g)$, de forma que no contribuye al problema potencial del calentamiento global (*véase* la Sección 7.9). Sin embargo, la producción de energía nuclear tiene su propio problema, la eliminación de residuos. La eliminación de residuos nucleares es uno de los problemas más difíciles de medio ambiente.

Los residuos radiactivos pueden dividirse en dos amplias categorías. Los residuos de bajo nivel consisten en productos utilizados en el manejo de materiales radiactivos (tales como guantes u otro tipo de ropa protectora) y disoluciones desechables procedentes de aplicaciones médicas y de laboratorio. Los elementos radiactivos en estos productos tienen vidas medias relativamente cortas (30 años máximo) y niveles bajos de actividad. Pueden almacenarse en bloques de cemento y ser enterrados. Aproximadamente después de 300 años estos materiales ya no serán radiactivos.

El mayor problema consiste en el manejo de las barras de combustible gastadas procedentes de los reactores nucleares y otros residuos con nivel alto de radiactividad. Las barras de combustible gastadas, además de tener cantidades significativas de uranio y plutonio, contienen una serie de isótopos "hijos" con vidas medias de cientos de años. El plutonio, con una vida media de 24 000 años, es tan tóxico que cualquier desprendimiento accidental contaminaría una zona durante mucho tiempo.

Resumen

La radiactividad se refiere a la emisión de partículas (α, β^-, β^+), la captura de electrones desde una capa más interna o la emisión de radiación electromagnética (γ) por núcleos inestables. La desintegración radiactiva, con la excepción de la emisión de rayos γ, conduce a la transformación (transmutación) de un elemento en otro.

Todos los núclidos con $Z > 83$ son radiactivos. Aunque unos pocos se encuentran en la naturaleza, la mayor parte de los núclidos radiactivos de número atómico más bajo, se producen artificialmente por bombardeo con partículas energéticas de núcleos utilizados como blancos adecuados. La regla básica para escribir las ecuaciones de las reacciones nucleares es que la suma de los números atómicos y la suma de los números de masa deben ser iguales a ambos lados de la ecuación.

La velocidad de desintegración radiactiva, la actividad de una muestra, es directamente proporcional al número de átomos. Los cálculos de las velocidades de desintegración pueden basarse en ecuaciones semejantes a las cinéticas químicas de primer orden. Las medidas de velocidades de desintegración de núclidos radiactivos tienen muchas aplicaciones prácticas que van desde la determinación de la edad de las rocas a la datación de algunos objetos que contienen carbono (datación con carbono radiactivo).

La cantidad de energía desprendida en la formación de un núcleo a partir de protones y neutrones puede representarse en función del número de masa, dando lugar a un gráfico característico. A partir de este gráfico se puede establecer que la fisión de los núcleos pesados y la fusión de los núcleos más ligeros producen grandes cantidades de energía. La fisión es la base de los reactores nucleares y la fusión es el proceso de obtención de energía en las estrellas.

La estabilidad de un núcleo depende de varios factores que incluyen si el número de protones y neutrones es par o impar y si es un "número mágico". También tiene especial importancia la razón neutrones-protones en el núcleo y si esta razón se encuentra dentro del corredor de núclidos estables (*véase* la Figura 26.7). Los núclidos que se encuentran fuera de la franja de estabilidad son radiactivos.

Uno de los principales efectos de la interacción de la radiación con la materia es la producción de iones. Este fenómeno puede utilizarse para detectar radiación y también es la causa de los daños producidos por la radiación en los seres vivos. Se han desarrollado algunos métodos para medir las dosis de radiación y para predecir los efectos biológicos de estas dosis pero queda todavía mucho por conocer. A pesar del peligro asociado a la radiactividad, los núclidos radiactivos tienen aplicaciones beneficiosas en la terapia del cáncer, en estudios teóricos de estructuras y mecanismos químicos, en química analítica y en la industria química.

En los Estados Unidos, los residuos de nivel alto, actualmente se almacenan temporalmente bajo el agua en lugares próximos a las centrales nucleares mientras esperan el almacenamiento final en un lugar permanente. El lugar apropiado debería ser estable geológicamente durante decenas de miles de años. Ahora se están estudiando con cuidado uno o dos lugares de este tipo, pero la selección del lugar definitivo es todavía un tema en debate.

Francia, que tiene un amplio programa de energía nuclear, ha elegido un camino diferente para el tratamiento de los residuos nucleares: el *reprocesado*. La primera etapa en el reprocesado del combustible nuclear es la eliminación de uranio y plutonio de las barras de combustible gastadas. Estos elementos se transforman en pelets (peletización) y se utilizan como combustible para cargar nuevas barras de combustible. Los residuos de nivel bajo se tratan de la manera descrita. Lo que queda en este momento son los isótopos de vida media larga (hasta 100 años), que se estabilizan incorporándolos a un vidrio de borosilicatos (semejante al Pyrex). El boro del vidrio absorbe bien los neutrones. El vidrio radiactivo se coloca en contenedores sellados y éstos se almacenan en silos diseñados especialmente para contener los residuos durante 1000 años, y también se considera el almacenamiento en cuevas con estabilidad geológica conocida desde la última glaciación.

El reprocesado de uranio y plutonio es una operación peligrosa que debe hacerse con extrema precaución, sobre todo con el uso de equipos de control remoto. Un problema inherente con el reprocesado es que el plutonio recuperado de las barras de combustible gastadas sirve para la fabricación de armas. Se necesita una vigilancia estricta para asegurar que ningún material se desvía a la producción de armas.

Por tanto, si bien la energía nuclear es limpia en la medida que no contribuye a problemas tales como la lluvia ácida y el calentamiento global, presenta sus propios problemas. Al planificar una estrategia de energía para el futuro, los planteamientos son mucho más sociales y políticos que científicos. ¿Cuánto riesgo estamos dispuestos a aceptar a cambio de los beneficios conocidos de una determinada decisión? ¿Deberíamos dirigir nuestros esfuerzos a desarrollar una nueva generación de reactores nucleares seguros para reducir el efecto del calentamiento global asociado a los combustibles fósiles? ¿Debería darse más importancia a la conservación de la energía y a la utilización más eficaz de la energía, que a aumentar nuestra confianza en la energía nuclear? ¿Deberíamos renunciar en gran parte a la fisión nuclear como fuente de energía mientras esperamos el desarrollo práctico de la energía de fusión, con menos riesgo, una tecnología que todavía no se ha probado? ¿Es el desarrollo de la energía solar y otras fuentes de energía no convencionales, un camino alternativo para los dilemas planteados por los combustibles fósiles y la energía nuclear? Estas son todas las preguntas que deben ser debatidas seriamente en cuanto tomamos decisiones que afectan a las necesidades de energía y recursos de nuestra sociedad.

Ejemplo de recapitulación

El 26 de abril de 1986, se produjo una explosión en la central nuclear de Chernobyl, Ucrania, que liberó mayor cantidad de material radiactivo que ningún otro accidente industrial anterior. (*Véase* la discusión y la foto de la Sección 26.8). En esta emisión, uno de los isótopos radiactivos fue el ^{131}I, un emisor β^- con una vida media de 8,04 días.
Suponga que la cantidad total de ^{131}I liberada fue 250 g, y haga una estimación del número de *curies* asociados con este isótopo ^{131}I 30 días después del accidente.

1. *Calcule la masa de ^{131}I que queda después de un mes.* En la Ecuación (26.12), utilice $\lambda = 0{,}693/8{,}04$ d y $t = 30{,}0$ d. Como la masa de ^{131}I es directamente proporcional al número de átomos de ^{131}I, si se toma N_0 como 250 g, el valor numérico de N_t será la masa pedida.

$$\ln\frac{N_t}{N_0} = \ln\frac{N_t}{250\text{ g}} = -\frac{0{,}693}{8{,}04\text{ d}} \times 30{,}0\text{ d} = 2{,}59$$

$$N_t = 250\text{ g} \times e^{-2{,}59} = 250\text{ g} \times 0{,}0750 = 18{,}8\text{ g}$$

2. *Determine el número de átomos en 18,8 g de ^{131}I.* Utilice la masa molar, 131 g ^{131}I/mol ^{131}I y la constante de Avogadro en el cálculo siguiente.

$$N_t = 18{,}8\text{ g }^{131}I \times \frac{1\text{ mol }^{131}I}{131\text{ g }^{131}I} \times \frac{6{,}022 \times 10^{23}\text{ átomos }^{131}I}{1\text{ mol }^{131}I}$$

$$= 8{,}64 \times 10^{22}\text{ átomos de }^{131}I$$

3. *Determine la constante de desintegración en s^{-1}.* Utilice el método señalado en el Ejemplo 26.3a para obtener γ a partir de $t_{1/2}$.

$$\gamma = 0{,}693/t_{1/2} = \frac{0{,}693}{8{,}04\text{ d}} \times \frac{1\text{ d}}{24\text{ h}} \times \frac{1\text{h}}{60\text{ min}} \times \frac{1\text{ min}}{60\text{ s}}$$

$$= 9{,}98 \times 10^{-7}\ s^{-1}$$

4. *Determine la velocidad de desintegración (actividad) del ^{131}I después de 30,0 días.* Utilice los resultados de los apartados 2 y 3 en la Ecuación (26.11).

$$A = \lambda N = 9{,}98 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1} \times 8{,}64 \times 10^{22}\text{ átomos}$$

$$= 8{,}62 \times 10^{16}\text{ des s}^{-1}$$

5. *Exprese la actividad del ^{131}I restante en curies.* Utilice la definición de un curie en la Tabla 26.4 para convertir des s^{-1} en curies.

$$A = 8{,}62 \times 10^{16}\text{ des s}^{-1} \times \frac{1\text{ Ci}}{3{,}70 \times 10^{10}\text{ des s}^{-1}}$$

$$= 2{,}33 \times 10^{6}\text{ Ci}$$

Términos clave

barras de control (26.8)
captura de electrones (CE) (26.1)
constante de desintegración (26.5)
ecuación nuclear (26.1)
energía de enlace nuclear (26.6)
fisión (26.8)
fusión (26.9)
ley de desintegración radiactiva (26.5)
moderador (26.8)
número mágico (26.7)
partícula alfa (α) (26.1)
partícula beta (β^-) (26.1)
positrón (β^+) (26.1)
rad (26.10)
rayos gamma (γ) (26.1)
rem (26.10)
serie de desintegración radiactiva (26.2)
vida media (26.5)

Cuestiones de repaso

1. Defina los siguientes símbolos con sus propias palabras: **(a)** α; **(b)** β^-; **(c)** β^+; **(d)** γ; **(e)** $t_{1/2}$.

2. Defina brevemente cada una de las siguientes ideas, fenómenos o métodos: **(a)** serie de desintegración radiactiva; **(b)** acelerador de partículas cargadas; **(c)** relación neutrón-protón; **(d)** relación masa-energía; **(e)** radiación de fondo.

3. Explique las diferencias importantes entre cada par de términos: **(a)** electrón y positrón; **(b)** vida media y constante de desintegración; **(c)** defecto de masa y energía de enlace nuclear; **(d)** fisión nuclear y fusión nuclear; **(e)** ionización primaria y secundaria.

4. ¿Cuál de los siguientes tipos de radiación, partículas α, partículas β o rayos γ, tiene generalmente mayor **(a)** poder de penetración en la materia; **(b)** poder de ionización de la materia; **(c)** desviación en un campo magnético?

5. Proporcione la información que falta en cada una de las siguientes ecuaciones nucleares que representan un proceso de desintegración radiactivo.
(a) $^{160}_{?}\text{W} \longrightarrow {}^{?}_{?}\text{Hf} + ?$
(b) $^{38}_{?}\text{Cl} \longrightarrow {}^{?}_{?}\text{Ar} + ?$
(c) $^{214}_{?}? \longrightarrow {}^{?}_{?}\text{Po} + {}^{0}_{-1}\beta$
(d) $^{32}_{17}\text{Cl} \longrightarrow {}^{?}_{16}? + ?$

6. Complete cada una de las siguientes ecuaciones nucleares.
(a) $^{23}_{11}\text{Na} + ? \longrightarrow {}^{24}_{11}\text{Na} + {}^{1}_{1}\text{H}$
(b) $^{59}_{27}\text{Co} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{56}_{25}\text{Mn} + ?$
(c) $? + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{240}_{94}\text{Pu} + {}^{0}_{-1}\beta$
(d) $^{246}_{96}\text{Cm} + ? \longrightarrow {}^{254}_{102}\text{No} + 5\,{}^{1}_{0}n$
(e) $^{238}_{92}\text{U} + ? \longrightarrow {}^{246}_{99}\text{Es} + 6\,{}^{1}_{0}n$

7. Escriba las ecuaciones nucleares que representan:
(a) la desintegración de ^{214}Ra por emisión de partículas α;
(b) la desintegración de ^{205}At por emisión de positrones;
(c) la desintegración de ^{212}Fr por captura de electrones;
(d) la reacción de dos núcleos de deuterio (deuterones) para obtener un núcleo de $^{3}_{2}\text{He}$.
(e) la producción de $^{243}_{97}\text{Bk}$ por bombardeo de $^{241}_{95}\text{Am}$ con partículas α.

8. Para los núclidos radiactivos de la Tabla 26.1,
(a) ¿cuál tiene el valor mayor para la constante de desintegración, λ?
(b) ¿cuál reduce su radiactividad aproximadamente en un 75 % en un mes desde su valor inicial?;
(c) ¿cuál pierde más del 99 % de su radiactividad en un mes?

9. Se comparan dos isótopos radiactivos. El isótopo A necesita 18,0 h para que su velocidad de desintegración disminuya a $\frac{1}{16}$ de su valor inicial. El isótopo B tiene una vida media que es 2,5 veces la de A. ¿Cuánto tiempo tarda la velocidad de desintegración del isótopo B en disminuir a $\frac{1}{32}$ de su valor inicial?

10. Se encuentra que una muestra de $^{35}_{16}\text{S}$ radiactivo se desintegra a una velocidad de $1{,}00 \times 10^{3}$ átomos/min. La vida media del $^{35}_{16}\text{S}$ es 87,9 d. ¿Cuánto tiempo tardará la actividad de esta muestra en disminuir hasta producir **(a)** 253; **(b)** 104; y **(c)** 52 des/min?

11. Con las ecuaciones adecuadas del texto, determine:
(a) La energía, expresada en julios, correspondiente a la destrucción de $6{,}02 \times 10^{-23}$ g de materia.
(b) La energía, expresada en megaelectronvoltios, que debería desprenderse si una partícula α se destruyera completamente.

12. La masa medida para el núcleo de un átomo de plata-107 es 106,879289 u. Para este átomo, determine la energía de enlace por nucleón en megaelectronvoltios.

13. Dos de los siguientes núclidos no son naturales. ¿Cuáles piensa que son? **(a)** ^{3}H; **(b)** ^{32}S; **(c)** ^{80}Br; **(d)** ^{132}Cs; **(e)** ^{184}W.

14. Explique por qué:
(a) Los núclidos radiactivos con vidas medias intermedias son generalmente más peligrosos que los de vidas medias extremadamente cortas o extremadamente largas.
(b) Algunas sustancias radiactivas son peligrosas a distancia mientras que otras deben ser ingeridas para que constituyan un peligro.
(c) El argón es el gas noble más abundante en la atmósfera.
(d) El francio es un elemento tan escaso (hay menos de aproximadamente 30 g presentes en la corteza terrestre), que el francio no puede ser extraído de los minerales que contienen otros metales del Grupo 1A.
(e) Se requieren temperaturas extremadamente altas para desarrollar un proceso termonuclear automantenido (fusión) como fuente de energía.

Ejercicios

Procesos radiactivos

15. ¿Qué núcleo se obtiene en cada proceso?
(a) El $^{234}_{94}Pu$ se desintegra con emisión α.
(b) El $^{248}_{97}Bk$ se desintegra con emisión β^-.
(c) El $^{196}_{82}Pb$ experimenta dos procesos sucesivos de captura de electrones (CE).

16. ¿Cuál es el núcleo obtenido en cada proceso?
(a) El $^{214}_{82}Pb$ se desintegra a través de dos emisiones β^- sucesivas.
(b) El $^{226}_{88}Ra$ se desintegra a través de tres emisiones α sucesivas.
(c) El $^{69}_{33}As$ se desintegra con emisión β^+.

17. Considerando una razón n/p favorable para el núcleo resultante, escriba la ecuación más adecuada para la desintegración de $^{14}_{6}C$.

18. Escriba una ecuación admisible para la desintegración del tritio $^{3}_{1}H$, el isótopo radiactivo del hidrógeno.

Series de desintegración radiactiva

19. La serie de desintegración natural que empieza con el núclido radiactivo $^{232}_{90}Th$ sigue la secuencia representada a continuación. Construya un gráfico de esta serie semejante al de la Figura 26.2.

$$^{232}_{90}\text{Th}-\alpha-\beta-\beta-\alpha-\alpha-\alpha \begin{smallmatrix}\alpha-\beta \\ \beta-\alpha\end{smallmatrix} \begin{smallmatrix}\alpha-\beta \\ \beta-\alpha\end{smallmatrix} \rightarrow {}^{208}_{82}\text{Pb}$$

20. La serie de desintegración natural que empieza con el núclido radiactivo $^{235}_{92}U$ sigue la secuencia representada a continuación. Construya un gráfico de esta serie semejante al de la Figura 26.2.

$$^{235}_{92}\text{U}-\alpha-\beta-\alpha \begin{smallmatrix}\alpha-\beta \\ \beta-\alpha\end{smallmatrix} -\alpha-\alpha-\alpha-\beta \begin{smallmatrix}\alpha-\beta \\ \beta-\alpha\end{smallmatrix} \rightarrow {}^{207}_{82}\text{Pb}$$

21. La serie del uranio descrita en la Figura 26.2, también se conoce como la serie "$4n + 2$" porque el número de masa de cada núclido de la serie puede expresarse por la ecuación $A = 4n + 2$, donde n es un número entero. Demuestre que esta ecuación se puede aplicar a la serie del uranio.

22. Por la descripción del Ejercicio 21, la serie del torio puede denominarse la "$4n$" y la serie del actinio la "$4n + 3$". Se ha establecido también una serie "$4n + 1$" con $^{241}_{94}Pu$ como el núclido padre. ¿A qué serie pertenece cada uno de los siguientes núclidos **(a)** $^{214}_{83}Bi$; **(b)** $^{216}_{84}Po$; **(c)** $^{215}_{85}At$; **(d)** $^{235}_{92}U$?

Reacciones nucleares

23. Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones nucleares.
(a) Bombardeo de ^{7}Li con protones para producir ^{8}Be y rayos γ.
(b) Bombardeo de ^{9}Be con $^{2}_{1}H$ para producir ^{10}B.
(c) Bombardeo de ^{14}N con neutrones para producir ^{14}C.

24. Escriba las ecuaciones para las siguientes reacciones nucleares.
(a) Bombardeo de ^{238}U con partículas α para producir ^{239}Pu.
(b) Bombardeo de tritio ($^{3}_{1}H$) con $^{2}_{1}H$ para producir ^{4}He.
(c) Bombardeo de ^{33}S con neutrones para producir ^{33}P.

25. Escriba las ecuaciones nucleares para representar la formación de un isótopo del elemento 111 con un número de masa de 272 mediante el bombardeo de bismuto-209 por núcleos de níquel-64, seguido de una sucesión de cinco emisiones de partículas α.

26. Escriba las ecuaciones nucleares para representar la formación de un isótopo del elemento 118 con un número de masa de 293 mediante el bombardeo de plomo-208 por núcleos de kriptón-86, seguido de una cadena de emisiones de partículas α hasta el elemento seaborgio.

Velocidad de desintegración radiactiva

27. La velocidad de desintegración para una muestra que contiene $^{60}_{27}Co$ como único núclido radiactivo se encuentra que es 6740 des/h. La vida media del $^{60}_{27}Co$ es de 5,2 años. Estime el número de átomos de $^{60}_{27}Co$ en la muestra.

28. ¿Cuántos años debe mantenerse la muestra del Ejercicio 27 antes de que la desintegración disminuya a 101 des/min?

29. Una muestra que contiene $^{224}_{88}Ra$, emite partículas α y se observa que se desintegra a la siguiente velocidad, expresada en desintegraciones por minuto o cuentas por minuto (cpm): $t = 0$, 1000 cpm; $t = 1$ h, 992 cpm; $t = 10$ h, 924 cpm; $t = 100$ h, 452 cpm; $t = 250$ h, 138 cpm. ¿Qué vida media tiene este núclido?

30. El iodo-129 es un producto de fisión nuclear, procedente tanto de una bomba atómica como de una central nuclear. Es un emisor β^- con una vida media de $1,7 \times 10^7$ años. ¿Cuántas desintegraciones por segundo deberían ocurrir en una muestra que contiene 1,00 mg de ^{129}I?

31. Suponga que una muestra que contiene ^{32}P tiene una actividad 1000 veces la del límite de detección. ¿Cuánto debe durar un experimento con esta muestra hasta conseguir que su radiactividad no pueda ser detectada?

32. ¿Qué masa de carbono-14 debe estar presente en una muestra para que tenga una actividad de 1,00 mCi?

Datación con isótopos radiactivos

33. Se presume que un objeto de madera ha sido encontrado en una pirámide egipcia y se ofrece a un museo de arte para su venta. El datado del objeto con carbono radiactivo revela una velocidad de desintegración de 10,0 des min^{-1} g^{-1}. ¿Piensa que el objeto es auténtico? Justifique su respuesta.

34. El nivel más bajo de actividad del ^{14}C que parece posible detectar experimentalmente es 0,03 des min^{-1} g^{-1}. ¿Cuál es la edad máxima de un objeto que puede determinarse por el método del carbono-14?

35. ¿Cuál debería ser la razón de las masas $^{208}Pb/^{232}Th$ en un meteorito que tiene una antigüedad aproximada de $2,7 \times 10^9$ años? La vida media de ^{232}Th es $1,39 \times 10^{10}$ años. (*Sugerencia*: un átomo de ^{208}Pb es el producto de desintegración final a partir de un átomo de ^{232}Th.)

36. En relación a la desintegración del ^{232}Th descrita en el Ejercicio 35, se encuentra que una determinada roca tiene una razón de masas $^{208}Pb/^{232}Th$ de 0,25/1,00. Estime la edad de la roca.

Energías implicadas en las reacciones nucleares

37. Utilice la masa del electrón de la Tabla 2.1 y la masa medida del núclido $^{19}_{9}F$, 18,998403 u, para determinar la energía de enlace por nucleón (en megaelectronvoltios) en este átomo.

38. Utilice la masa del electrón de la Tabla 2.1 y la masa medida del núclido $^{56}_{26}Fe$, 55,934939 u, para determinar la energía de enlace por nucleón (en megaelectronvoltios) en este átomo.

39. Calcule la energía, expresada en megaelectronvoltios, desprendida en la reacción nuclear

$$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{13}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

Las masas nuclídicas son $^{10}_{5}B$ = 10,01294 u; $^{4}_{2}He$ = 4,00260 u; $^{13}_{6}C$ = 13,00335 u; $^{1}_{1}H$ = 1,00783 u.

40. Conociendo las siguientes masas nuclídicas: $^{6}_{3}Li$ = 6,01513 u; $^{4}_{2}He$ = 4,00260 u; $^{3}_{1}H$ = 3,01604 u; $^{1}_{0}n$ = 1,008665 u. ¿Qué energía, expresada en megaelectronvoltios, se desprende en la reacción nuclear

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}H$$

41. Calcule el número de neutrones que puede crearse con una energía de $6,75 \times 10^6$ MeV.

42. Cuando colisionan las partículas β^+ y β^-, se aniquilan entre sí, produciendo dos rayos γ que se mueven alejados uno de otro a lo largo de una línea recta. ¿Cuáles son las energías aproximadas, en MeV, de estos dos rayos γ?

Estabilidad nuclear

43. ¿Qué miembro de los siguientes pares de núclidos espera que sea el más abundante en las fuentes naturales: **(a)** $^{20}_{10}Ne$ o $^{22}_{10}Ne$; **(b)** $^{17}_{8}O$ o $^{18}_{8}O$; **(c)** $^{6}_{3}Li$ o $^{7}_{3}Li$? Justifique su razonamiento.

44. ¿Qué miembro de los siguientes pares de núclidos espera que sea el más abundante en las fuentes naturales: **(a)** $^{40}_{20}Ca$ o $^{42}_{20}Ca$; **(b)** $^{31}_{15}P$ o $^{32}_{15}P$; **(c)** $^{63}_{30}Zn$ o $^{64}_{30}Zn$? Justifique su razonamiento.

45. Un miembro de cada uno de los siguientes pares de isótopos radiactivos se descompone por emisión β^- y el otro por emisión de positrón (β^+): **(a)** $^{29}_{15}P$ y $^{33}_{15}P$; **(b)** $^{120}_{53}I$ y $^{134}_{53}I$. Identifíquelos. Explique su razonamiento.

46. Los siguientes isótopos son radiactivos: **(a)** $^{29}_{15}P$; **(b)** $^{45}_{19}K$; **(c)** $^{73}_{30}Zn$. ¿Cuál de ellos espera que se desintegre por emisión de β^+?

47. Se dice que algunos núclidos son doblemente mágicos. ¿Qué supone que significa este término? Proponga algunos núclidos que son doblemente mágicos y localícelos en la Figura 26.7.

48. Se observan emisiones β^- y β^+ para los isótopos radiactivos producidos artificialmente de números atómicos bajos, pero para los isótopos radiactivos naturales de número atómico alto sólamente se observa emisión β^-. ¿Cuál es la razón de esta observación?

Fisión y fusión

49. Recuerde el *Ejemplo de recapitulación*. Al contrario que en el accidente de Chernobyl, el accidente nuclear de Three Mile Island en 1979, emitió sólamente 170 curies de ^{131}I. ¿Cuántos miligramos de ^{131}I representa esto?

50. Explique por qué se desprende más energía en un proceso de fusión que en un proceso de fisión.

Efecto de la radiación sobre la materia

51. Explique por qué el rem es una unidad más adecuada que el rad para la medida de la dosis de radiación.

52. Discuta brevemente las dificultades para establecer los efectos fisiológicos de la radiación de nivel bajo.

53. El ^{90}Sr es a la vez un producto radiactivo de partida y un residuo radiactivo en un reactor nuclear. Este radioisótopo es un emisor β^- con una vida media de 27,7 años. Sugiera algunas razones por las que el ^{90}Sr es una sustancia potencialmente tan peligrosa.

54. El ^{222}Rn es un emisor de partículas α con una vida media de 3,82 días. ¿Es peligroso estar cerca de un matraz que contiene este isótopo? ¿En qué condiciones podría ser potencialmente peligroso el ^{222}Rn?

Aplicación de los radioisótopos

55. Describa cómo podría encontrar un agujero en la línea de conducción del $H_2(g)$ en una planta de síntesis de amoníaco utilizando materiales radiactivos.

56. Explique por qué el análisis por activación con neutrones es tan útil para determinar elementos traza en una muestra, frente a los métodos habituales de análisis cuantitativo como precipitación o valoración.

57. Se añade una pequeña cantidad de NaCl que contiene $^{24}_{11}Na$ radiactivo a una disolución acuosa de $NaNO_3$. La disolución se enfría y el $NaNO_3$ cristaliza. ¿Es de esperar que el $NaNO_3(s)$ sea radiactivo? Justifique su respuesta.

58. Las siguientes reacciones se llevan a cabo con HCl(aq) que contiene algo de tritio (^3_1H) como marcador. ¿Espera que aparezca la radiactividad del tritio en el $NH_3(g)$? ¿Y en el agua? Justifique su respuesta.

$$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$

$$NH_4Cl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

Ejercicios avanzados y de recapitulación

59. A veces puede establecerse el isótopo más abundante de un elemento redondeando la masa atómica al número entero más próximo, por ejemplo, en ^{39}K, ^{85}Rb y ^{88}Sr. Pero otras veces, el isótopo correspondiente al número de masa redondeado, incluso no existe en la naturaleza, por ejemplo el ^{64}Cu. Explique el fundamento de esta observación.

60. En la desintegración radiactiva de $^{238}_{92}U$ a $^{206}_{82}Pb$, el cambio neto es la emisión de ocho partículas α. Demuestre que si esta pérdida de ocho partículas α no estuviera acompañada también por seis emisiones β^-, el núcleo resultante sería todavía radiactivo.

61. Utilice los datos del texto para calcular cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1000 kg) de carbón bituminoso (85 % C) debería quemarse para liberar tanta energía como la que se produce por la fisión de 1,00 kg de $^{235}_{92}U$.

62. Un método para datar las rocas se basa en su razón $^{87}Sr/^{87}Rb$. El ^{87}Rb es un emisor β^- con una vida media de 5×10^{11} a. Se encuentra que una determinada roca tiene una razón de masas $^{87}Sr/^{87}Rb$ de 0,004/1,00. ¿Cuál es la edad de la roca?

63. ¿Cuántos milicuries de radiactividad están asociados con una muestra que contiene 5,10 mg de ^{229}Th que tiene una vida media de 7340 años?

64. ¿Qué masa de ^{90}Sr que tiene una vida media de 27,7 años, se necesita para producir 1,00 milicurie de radiactividad?

65. Recuerde el *Ejemplo de recapitulación*. Otro radioisótopo producido en el accidente de Chernobyl fue el ^{137}Cs. Si una muestra de 1,00 mg de ^{137}Cs es equivalente a 89,8 milicuries, ¿cuál debe ser la vida media (en años) del ^{137}Cs?

66. El porcentaje de abundancia natural del ^{40}K es 0,0117 %. La desintegración radiactiva de estos átomos se produce en un 89 % por emisión β^-; el resto es por captura de electrones y emisión β^+. La vida media del ^{40}K es de $1,25 \times 10^9$ años. Calcule el número de partículas β^- que produce por segundo el ^{40}K presente en una muestra de 1,00 g del mineral *microclina*, $KAlSi_3O_8$.

67. El método de datado con carbono-14 se basa en el supuesto de que la velocidad de formación de ^{14}C por bombardeo con rayos cósmicos ha permanecido constante durante miles de años y en que la razón de ^{14}C a ^{12}C también ha permanecido constante. ¿Piensa que se podría invalidar este supuesto en el futuro como consecuencia de la actividad humana?

68. Calcule la energía cinética mínima (en megaelectronvoltios) que deben poseer las partículas α para producir la reacción nuclear

$$^4_2He + ^{14}_7N \longrightarrow ^{17}_8O + ^1_1H$$

Las masas nuclídicas son ^4_2He = 4,00260 u; $^{14}_7N$ = 14,00307 u; ^1_1H = 1,00783 u; $^{17}_8O$ = 16,99913 u.

69. El gas hidrógeno ha sido contaminado con tritio en una extensión del 5,00 % en masa. ¿Cuál es la actividad en curies de una muestra de 4,65 L de ese gas a 25,0 °C y una presión de 1,05 atm? (*Sugerencia:* utilice los datos del capítulo y de otros capítulos, si es necesario.)

70. El ^{40}K experimenta desintegración radiactiva por captura de electrones a ^{40}Ar y por emisión de β^- a ^{40}Ca. La fracción de desintegración que se produce por captura de electrones es 0,110. La vida media del ^{40}K es de $1,25 \times 10^9$ años. Suponiendo que una roca en la que el ^{40}K se ha desintegrado, mantiene todo el ^{40}Ar producido, ¿cuál sería la razón de masas $^{40}Ar/^{40}K$ en una roca que tiene $1,5 \times 10^9$ años de antigüedad?

71. Un tipo de depósito de esquisto que contiene 0,006 % de U en masa se utiliza como combustible potencial en un reactor reproductor. Suponiendo una densidad de 2,5 g/cm^3, ¿cuánta energía podría desprenderse a partir de $1,00 \times 10^3$ cm^3 de este material? Suponga una energía de fisión de $3,20 \times 10^{-11}$ J por cada fisión (es decir, por átomo de U).

72. Un éster se forma a partir de un ácido carboxílico y un alcohol.

$$RCO_2H + HOR' \longrightarrow RCO_2R' + H_2O$$

Esta reacción es aparentemente semejante a la reacción de un ácido con una base, por ejemplo hidróxido sódico. Puede seguirse el mecanismo de la reacción utilizando el marcador ^{18}O. Este isótopo no es radiactivo, pero pueden utilizarse otras medidas para detectar su presencia. Cuando se lleva a cabo la reacción de *esterificación* con el alcohol que contiene átomos de oxígeno-18, no se encuentra oxígeno-18 en el agua producto, por encima de su abundancia natural. ¿Cómo afecta este resultado a la percepción de que esta reacción es semejante a una reacción ácido-base?

73. La conversión de CO_2 en hidratos de carbono por las plantas por medio de la fotosíntesis puede representarse mediante la reacción

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O \xrightarrow{\text{luz}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2(g)$$

Para estudiar el mecanismo de la fotosíntesis, se procedió al crecimiento de algas en agua con ^{18}O, es decir, en $H_2{}^{18}O$. El oxígeno desprendido contenía oxígeno-18 en la misma proporción respecto al resto de los isótopos como en el agua en la que se realizó la reacción. En otro experimento, las algas se hicieron crecer en agua que contenía solo ^{16}O, pero con oxígeno-18 presente en el CO_2. El oxígeno desprendido en este experimento no contenía oxígeno-18. ¿Qué conclusión puede extraer a partir de estos experimentos acerca del mecanismo de la fotosíntesis?

74. Suponga que cuando se formó la Tierra, el uranio-238 y el uranio-235 eran igualmente abundantes. Sus porcentajes de abundancia natural son 99,28% para el uranio-238 y 0,72% para el uranio-235. Teniendo en cuenta las vidas medias de $4,5 \times 10^9$ años para el uranio-238 y de $7,1 \times 10^8$ años para el uranio-235, calcule la edad de la Tierra con este supuesto.

Problemas de seminario

75. La *fracción de empaquetamiento* de un núclido se refiere a la fracción de la masa total de un núclido que se convierte en energía de enlace nuclear. Se define como la fracción $(M - A)/A$, donde M es la masa nuclídica real y A es el número de masa. Utilice un manual de datos (como *The Handbook of Chemistry and Physics*, publicado por CRC Press) para determinar las fracciones de empaquetamiento de algunos núclidos representativos. Represente un gráfico de la fracción de empaquetamiento frente al número de masa y compárelo con la Figura 26.6. Explique la relación entre los dos.

76. Para usos médicos, el radón-222 que se forma en la desintegración radiactiva del radio-226 se puede recoger sobre el radio metálico durante un cierto período de tiempo. Después, el gas es retirado y sellado dentro de un vial de vidrio. A continuación, se deja que el radio se desintegre durante otro período de tiempo, hasta que una nueva muestra de radón-222 puede ser retirada. El procedimiento puede continuar indefinidamente. El proceso se complica bastante porque el propio radón-222 experimenta desintegración radiactiva hasta polonio-218 y así sucesivamente. Las vidas medias del radio-226 y del radón-222 son $1,60 \times 10^3$ años y 3,82 días, respectivamente.

(a) En un principio con radio-226 puro, el número de átomos de radón-222 presentes es cero, aumenta durante un tiempo y después disminuye. Explique este comportamiento. Como la vida media del radón-222 es mucho más corta que la del radio-226, ¿por qué el radón-222 no se desintegra tan rápidamente como se produce, sin llegar nunca a una concentración máxima?

(b) Escriba una expresión para la velocidad de cambio (dH/dt) en el número de átomos (H) de radón-222 hijo en función del número de átomos de radio-226 presente inicialmente (P_0) y de las constantes de desintegración del padre (λ_p) y del hijo (λ_h).

(c) La integración de la expresión obtenida en el apartado (b) conduce a la expresión siguiente para el número de átomos de radón-222 hijo (H) presentes en un tiempo t.

$$H = \frac{P_0\lambda_p(e^{-\lambda_p \times t} - e^{-\lambda_h \times t})}{\lambda_h - \lambda_p}$$

Partiendo de 1,00 g de radio-226 puro, ¿cuánto tiempo pasará aproximadamente para que la cantidad de radón-222 alcance el valor máximo: un día, una semana, un año, un siglo o un milenio?

77. Muchas centrales nucleares utilizan circonio en los elementos de combustible debido a que el circonio mantiene su integridad estructural bajo su exposición a la radiación en el reactor nuclear. Los accidentes nucleares en Three Mile Island y en Chernobyl supusieron la emisión de gas hidrógeno a partir de la reducción del agua. El potencial de reducción de semipila para el circonio es

$$ZrO_2(s) + 4\,H_3O^+(aq) + 4e^- \longrightarrow Zr(s) + 6\,H_2O(l) \qquad E° = -1,43\text{ V}$$

(a) El Zr ¿puede reducir al agua bajo condiciones de estado estándar?

(b) Calcule la constante de equilibrio para la reducción de agua por circonio.

(c) Si el pH = 7 y Zr, ZrO_2, y agua están en sus estados estándar, ¿es espontánea la reacción?

(d) La reducción del agua por Zr, ¿fue la culpable en los accidentes del reactor nuclear mencionados anteriormente?

78. La desintegración radiactiva y la espectrometría de masas son utilizadas frecuentemente para datar rocas después de que se han enfriado a partir del magma. El ^{87}Rb tiene una vida media de $4,8 \times 10^{10}$ años y sigue la desintegración radiactiva

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + \beta^-$$

Una roca fue datada analizando el producto de su desintegración. El espectro de masas de una muestra homogeneizada de la roca demostró que la razón $^{87}Sr/^{86}Sr$ es 2,25. Suponga que la razón $^{87}Sr/^{86}Sr$ original fue 0,700 cuando se enfrió la roca. El análisis químico de la roca dio 15,5 ppm de Sr y 265,4 ppm de Rb utilizando las masas atómicas promedio de una tabla periódica. Las otras razones isotópicas fueron $^{86}Sr/^{88}Sr = 0{,}119$ y $^{84}Sr/^{88}Sr = 0{,}007$. La razón isotópica para $^{87}Rb/^{85}Rb$ es 0,330. Las masas isotópicas son las siguientes:

Isótopo	Masa atómica/u
^{87}Rb	86,909
^{85}Rb	84,912
^{88}Sr	87,906
^{86}Sr	85,909
^{84}Sr	83,913
^{87}Sr	86,909

Calcule lo siguiente:
(a) la masa atómica media del Sr en la roca;
(b) la concentración original de Rb en la roca en ppm;
(c) el porcentaje de rubidio-87 desintegrado en la roca;
(d) el tiempo desde que la roca se enfrió.



Ejercicios multimedia

79. Diversos tipos de emisión radiactiva se comparan en la animación **Separación de rayos alfa, beta y gamma** (*eCapítulo 26.1*). **(a)** ¿Cuáles son las razones de las masas de las diferentes partículas descritas en la película? ¿Qué efecto tendrá una diferencia de masa sobre la interacción de una partícula con otra materia? **(b)** La emisión del positrón se describe en el texto. ¿En donde incidirá esta partícula sobre la pantalla fluorescente en esa animación?

80. La simulación **Series de desintegración radiactiva** (*eCapítulo 26.2*) ilustra la desintegración natural del $^{238}_{92}U$. ¿Cuál es el número total y el tipo de las especies radiactivas producidas por esta serie de reacciones? ¿Cuál es el producto final de la serie?

81. La velocidad de desintegración radiactiva se describe en la animación **Procesos de primer orden** (*eCapítulo 26.5*). Describa, a escala atómica, por qué un proceso de desintegración radiactiva es de esperar que exhiba cinética de reacción de primer orden en oposición a las cinéticas de órdenes cero y segundo.

82. Observe el funcionamiento de un reactor nuclear en la simulación **Acción de las barras de control nucleares** (*eCapítulo 26.9*). En esta aplicación, ¿qué medidas se toman para controlar la reacción nuclear? ¿Cuáles son los puntos potenciales de fallos o puntos de escape de material radiactivo en este diseño de reactor?

Apéndice



Operaciones matemáticas

A.1 Aritmética exponencial

Las magnitudes de las medidas que aparecen en este texto varían desde valores muy pequeños hasta muy grandes. Por ejemplo, la masa de un solo átomo de hidrógeno es 0,00000000000000000000000167 g, y el número de moléculas en 18,0153 g de la sustancia agua es 602 214 000 000 000 000 000 000. Estos números son difíciles de escribir de forma convencional y todavía más engorroso es manejarles en cálculos numéricos. Estos números se pueden simplificar mucho si se expresan en forma exponencial. La *forma exponencial* de un número consiste en un coeficiente (un número con un valor entre 1 y 10) multiplicado por una potencia de 10.

El número 10^n es la *potencia enésima* de 10. Si *n* es *positivo*, 10^n es *mayor que 1*. Si *n* es *negativo*, 10^n está *entre 0 y 1*. El valor de $10^0 = 1$.

Potencias positivas	*Potencias negativas*
$10^0 = 1$	$10^0 = 1$
$10^1 = 10$	$10^{-1} = \frac{1}{10} = 0{,}1$
$10^2 = 10 \times 10 = 100$	$10^{-2} = \frac{1}{10 \times 10} = \frac{1}{10^2} = 0{,}01$
$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$	$10^{-3} = \frac{1}{10 \times 10 \times 10} = \frac{1}{10^3} = 0{,}001$

Para expresar el número 3170 en forma exponencial se escribe

$$3170 = 3{,}17 \times 1000 =$$

Para el número 0,00046 se escribe

$$0{,}00046 = 4{,}6 \times 0{,}0001 =$$

A continuación se ilustra un método sencillo de pasar un número a la forma exponencial evitando etapas intermedias.

$$\underset{3\ 2\ 1}{3\underbrace{170}} =$$

$$\underset{1\ 2\ 3\ 4}{0{,}\underbrace{0004}6} =$$

Es decir, para expresar un número en forma exponencial:

- Desplace la coma decimal hasta obtener un coeficiente con un valor entre 1 y 10.
- El exponente (la potencia) de 10 es igual al número de dígitos que se ha desplazado la coma.
- Si el punto decimal se mueve *hacia la izquierda*, el exponente de 10 es *positivo*.
- Si el punto decimal se mueve *hacia la derecha*, el exponente de 10 es *negativo*.

Para pasar un número de la forma exponencial a la convencional, desplace la coma decimal el número de posiciones indicadas por la potencia de 10, es decir,

$$6{,}1 \times 10^{6} = \underset{1\,2\,3\,4\,5\,6}{6{,}1\,0\,0\,0\,0\,0} = 6\,100\,000$$

$$8{,}2 \times 10^{-5} = \underset{5\,4\,3\,2\,1}{0{,}0\,0\,0\,0\,8{,}2} = 0{,}000082$$

Los números exponenciales pueden introducirse fácilmente en las calculadoras electrónicas diseñadas para el trabajo científico y de ingeniería. Un procedimiento frecuente consiste en teclear el número y a continuación la tecla "EXP" o "EE". Así para introducir el número $6{,}57 \times 10^{3}$ se necesitan pulsar las siguientes teclas:

[6] [.] [5] [7] [EXP] [3]

y el resultado que aparece en la pantalla es [6.57⁰³]
Para el número $6{,}25 \times 10^{-4}$ se teclea

[6] [.] [2] [5] [EXP] [4] [±]

y el resultado mostrado es [6.25^{-04}]

▶ Las instrucciones que se dan aquí son para una calculadora electrónica de las más frecuentes. Las teclas que es necesario pulsar pueden cambiar un poco según la calculadora utilizada. Consulte las instrucciones específicas en el manual de instrucciones suministrado con la calculadora.

Algunas calculadoras tienen la posibilidad de convertir automáticamente todos los números y resultados calculados a la forma exponencial, independientemente de la forma en que se introduzcan los números. Para hacer esto se fija la forma de expresar los números y generalmente se puede fijar también el número de cifras significativas utilizadas para mostrar los resultados.

Adición y sustracción Para sumar o restar números escritos en la forma exponencial, exprese primero las cantidades con *la misma potencia de 10*. A continuación sume o reste los coeficientes según se indique. Es decir, considere la potencia de 10 como si se tratase de la unidad común de los términos que deben sumarse y/o restarse. En el ejemplo que sigue, convierta $3{,}8 \times 10^{-3}$ a $0{,}38 \times 10^{-2}$ y utilice 10^{-2} como potencia común de 10.

$$(5{,}60 \times 10^{-2}) + (3{,}8 \times 10^{-3}) - (1{,}52 \times 10^{-2}) = (5{,}60 + 0{,}38 - 1{,}52) \times 10^{-2}$$
$$= 4{,}46 \times 10^{-2}$$

Multiplicación Considere los números $a \times 10^{y}$ y $b \times 10^{z}$. Su producto es $a \times b \times 10^{(y+z)}$. *Los coeficientes se multiplican y los exponentes se suman.*

$$0{,}0220 \times 0{,}0040 \times 750 = (2{,}20 \times 10^{-2})(4{,}0 \times 10^{-3})(7{,}5 \times 10^{2})$$
$$= (2{,}20 \times 4{,}0 \times 7{,}5) \times 10^{(-2-3+2)} = 66 \times 10^{-3}$$
$$= 6{,}6 \times 10^{1} \times 10^{-3} = 6{,}6 \times 10^{-2}$$

División Considere los números $a \times 10^{y}$ y $b \times 10^{z}$. Su cociente es:

$$\frac{a \times 10^{y}}{b \times 10^{z}} = (a/b) \times 10^{(y-z)}$$

Los coeficientes se dividen y se resta del exponente del numerador el exponente del denominador.

$$\frac{20{,}0 \times 636 \times 0{,}150}{0{,}0400 \times 1{,}80} = \frac{(2{,}00 \times 10^{-1})(6{,}36 \times 10^{2})(1{,}50 \times 10^{-1})}{(4{,}00 \times 10^{-2}) \times 1{,}80}$$
$$= \frac{2{,}00 \times 6{,}36 \times 1{,}50 \times 10^{(1+2-1)}}{(4{,}00 \times 1{,}80) \times 10^{-2}} = \frac{19{,}1 \times 10^{2}}{7{,}20 \times 10^{-2}}$$
$$= 2{,}65 \times 10^{(2-(-2))} = 2{,}65 \times 10^{4}$$

Potencia de un número Elevar al cuadrado el número $a \times 10^y$ significa determinar el valor de $(a \times 10^y)^2$ o del producto $(a \times 10^y)(a \times 10^y)$. Según la regla para la multiplicación, este producto es $(a \times a) \times 10^{(y+y)} = a^2 \times 10^{2y}$. Cuando se eleva un número en forma exponencial a una potencia, *el coeficiente se eleva a esa potencia y el exponente se multiplica por ella*. Por ejemplo,

$$(0{,}0034)^3 = (3{,}4 \times 10^{-3})^3 = (3{,}4)^3 \times 10^{3\times(-3)} = 39 \times 10^{-9} = 3{,}9 \times 10^{-8}$$

Raíz de un número en forma exponencial Extraer la raíz de un número es lo mismo que elevar el número a una potencia fraccionaria. Esto significa que la raíz cuadrada de un número es el número elevado a un medio; la raíz cúbica de un número es el número elevado a un tercio y así sucesivamente. Es decir,

$$2\ \overline{a * 10^y} = Aa * 10^y B^{1/2} = a^{1/2} * 10^{y/2}$$

$$\sqrt{156} = \sqrt{1{,}56 \times 10^2} = (1{,}56)^{1/2} \times 10^{2/2} = 1{,}25 \times 10^1 = 12{,}5$$

En el ejemplo siguiente se desea obtener la raíz cúbica de un número cuyo exponente (–5) no es divisible por 3; el número se escribe con un exponente (–6) que es divisible por 3.

$$(3{,}52 \times 10^{-5})^{1/3} = (35{,}2 \times 10^{-6})^{1/3} = (35{,}2)^{1/3} \times 10^{-6/3} = 3{,}28 \times 10^{-2}$$

A.2 Logaritmos

El logaritmo *decimal* (log) de un número (N) es el exponente (x) al que hay que elevar la base 10 para obtener el número N. Es decir, $\log N = x$ significa que $N = 10^x = 10^{\log N}$. Por ejemplo, para potencias simples de diez,

$$\log 1 = \log 10^0 = 0$$

$$\log 10 = \log 10^1 = 1 \qquad \log 0{,}10 = \log 10^{-1} = -1$$

$$\log 100 = \log 10^2 = 2 \qquad \log 0{,}01 = \log 10^{-2} = -2$$

La mayor parte de los números obtenidos al hacer medidas y que aparecen en los cálculos no son potencias simples de diez, pero no es difícil obtener logaritmos de estos números con una calculadora electrónica. Para encontrar el logaritmo de un número, introduzca el número, y a continuación pulse la tecla "LOG".

$$\log 734 = 2{,}866$$

$$\log 0{,}0150 = -1{,}824$$

Otro caso frecuente es tener que encontrar el número que tiene un cierto logaritmo. Este número se suele denominar el *antilogaritmo* o *inverso* del logaritmo. Por ejemplo, si $\log N = 4{,}350$, ¿cuánto vale N? N, el antilogaritmo es simplemente $10^{4{,}350}$; y para encontrar su valor introducimos 4,350 y a continuación pulsamos la tecla "10^x". Dependiendo de la calculadora utilizada, suele ser necesario pulsar la tecla "INV" o 2nd F" antes de la tecla log.

$$\log N = 4{,}350$$

$$N = 10^{4{,}350}$$

$$N = 2{,}24 \times 10^4$$

Si se desea encontrar el antilogaritmo de –4,350, de nuevo observe que $N = 10^{-4{,}350}$ y $N = 4{,}47 \times 10^{-5}$. En una calculadora del tipo más frecuente deben pulsarse las siguientes teclas

[4] [.] [3] [5] [0] [±] [INV] [log]

y, con tres cifras significativas, aparece

[4.47⁻⁰⁵]

Algunas relaciones útiles A partir de la definición de logaritmo podemos escribir $M = 10^{\log M}$, $N = 10^{\log N}$, y $M \times N = 10^{\log(M \times N)}$. Esto significa que:

$$\log(M \times N) = \log M + \log N$$

De modo análogo no es difícil demostrar que:

$$\log \frac{M}{N} = \log M - \log N$$

Finalmente, como $N^2 = N \times N$, $10^{\log N^2} = 10^{\log N} \times 10^{\log N}$ y

$$\log N^2 = \log N + \log N = 2 \log N$$

O en general,

$$\log N^a = a \log N$$

Esta expresión es muy útil para extraer las raíces de los números. Así para determinar $(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5}$, escribimos

$$\log (2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5} = \tfrac{1}{5}\log (2{,}5 \times 10^{-8}) = \tfrac{1}{5}(-7{,}60) = -1{,}52$$

$$(2{,}5 \times 10^{-8})^{1/5} = 10^{-1{,}52} =$$

Cifras significativas en los logaritmos Para establecer el número de cifras significativas a utilizar en logaritmos o antilogaritmos, se emplea la siguiente regla fundamental: en un logaritmo son significativos todos los dígitos a la *derecha* de la coma decimal. Los dígitos a la *izquierda* sirven para establecer la potencia de 10. Así el logaritmo $-2{,}08$ se expresa con *dos* cifras significativas. El antilogaritmo de $-2{,}08$ debe expresarse también con dos cifras significativas; es decir como $8{,}3 \times 10^{-3}$. Para aclarar este punto, obtenga los antilogaritmos de $-2{,}07$, $-2{,}08$ y $-2{,}09$. Estos antilogaritmos son $8{,}5 \times 10^{-3}$, $8{,}3 \times 10^{-3}$ y $8{,}1 \times 10^{-3}$, respectivamente. Sólo están justificadas *dos* cifras significativas.

Logaritmos naturales Los logaritmos pueden expresarse en una base distinta de 10. Por ejemplo, como $2^3 = 8$, $\log_2 8 = 3$ (que significa "el logaritmo de 8 en base 2 es igual a 3"). De forma análoga, $\log_2 10 = 3.322$. Varias de las ecuaciones del texto se obtienen con los métodos del cálculo e implican logaritmos. En estas ecuaciones el logaritmo debe ser un logaritmo "natural". Un logaritmo *natural* o *neperiano* tiene como base $e = 2{,}71828...$. Un logaritmo en base "e" se suele representar como *ln*.

La relación entre un logaritmo "decimal" y un logaritmo "neperiano" se establece simplemente mediante el factor $\log_e 10 = 2{,}303$. Es decir, para el número N, $\ln N = 2{,}303 \log N$. Todos los métodos y relaciones descritas para los logaritmos y antilogaritmos en base 10 son aplicables también en base e, excepto que se deben utilizar las teclas "ln" y "e^x" de la calculadora electrónica en vez de "LOG" y "10^x".

A.3 Operaciones algebraicas

Una ecuación algebraica se resuelve cuando se expresa una de las magnitudes, la incógnita, en función de todas las otras magnitudes que aparecen en la ecuación. Esto se consigue cuando la incógnita aparece *sola* en un lado de la ecuación y el resto de los términos en el otro lado. Para resolver una ecuación puede ser necesario reordenar los términos. El principio básico que rige estas reordenaciones es bastante simple. *Cualquier transformación de un miembro de la ecuación debe llevarse a cabo también en el otro miembro.*

$3x^2 + 6 = 33$	***Obtenga el valor de x***
$3x^2 + 6 - 6 = 33 - 6$	(1) Reste 6 en ambos miembros.
$3x^2 = 27$	
$\dfrac{3x^2}{3} = \dfrac{27}{3}$	(2) Divida a ambos miembros por 3.
$x^2 = 9$	
$\sqrt{x^2} = \sqrt{9}$	(3) Extraiga la raíz cuadrada de ambos miembros.
$x = 3$	(4) Simplifique. La raíz cuadrada de 9 es 3.

Ecuaciones de segundo grado Una ecuación de segundo grado tiene la forma $ax^2 + bx + c = 0$, donde a, b y c son constantes (a no puede ser igual a 0). Varios cálculos del texto requieren resolver una ecuación de segundo grado. A veces las ecuaciones de segundo grado tienen la forma

$$(x + n)^2 = m^2$$

Estas ecuaciones pueden resolverse obteniendo la raíz cuadrada de ambos miembros.

$$x + n = \pm m \quad \text{y} \quad x = m - n \quad \text{o} \quad x = -m - n$$

Sin embargo, es más probable que sea necesario utilizar la *solución de la ecuación de segundo grado*.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

En el Ejemplo 16.13 debe resolverse la siguiente ecuación:

$$\frac{(0{,}300 - x)}{(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)} = 2{,}98$$

Esta es una ecuación de segundo grado, pero antes de poder utilizar la fórmula de la solución debe transformarse la ecuación escribiéndola en forma estándar: $ax^2 + bx + c = 0$. La transformación se consigue según las etapas que se muestran a continuación.

$$(0{,}300 - x) = 2{,}98(0{,}200 + x)(0{,}100 + x)$$

$$0{,}300 - x = 2{,}98(0{,}0200 + 0{,}300x + x^2)$$

$$0{,}300 - x = 0{,}0596 + 0{,}894x + 2{,}98x^2$$

$$2{,}98x^2 + 1{,}894x - 0{,}240 = 0 \tag{A.1}$$

Ahora puede aplicarse la solución de la ecuación de segundo grado

$$x = \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{(1{,}894)^2 + (4 \times 2{,}98 \times 0{,}240)}}{2 \times 2{,}98}$$

$$= \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{3{,}587 + 2{,}86}}{2 \times 2{,}98}$$

$$= \frac{-1{,}894 \pm \sqrt{6{,}45}}{2 \times 2{,}98} = \frac{-1{,}894 \pm 2{,}54}{2 \times 2{,}98}$$

$$= \frac{-1{,}894 + 2{,}54}{2 \times 2{,}98} = \frac{0{,}65}{5{,}96} = 0{,}11$$

Observe que sólo se ha utilizado el valor correspondiente al signo (+) de entre los dos signos posibles (±) al obtener x. Si se hubiese calculado el valor correspondiente al signo (−), se habría obtenido un valor negativo de x, carente de sentido en la situación del Ejemplo 16.13.

Método de aproximaciones sucesivas La ecuación de segundo grado cuya solución se acaba de obtener en forma de ecuación también puede resolverse por un método aplicable a ecuaciones de mayor grado tales como las ecuaciones cúbicas y de grado cuatro y cinco que aparecen en los problemas de equilibrio. Para ilustrar este método suponga que se desea resolver la Ecuación (A.1) sin recurrir a la fórmula de la ecuación de segundo grado. La ecuación se escribe como sigue:

$$x = \frac{2{,}98x^2 - 0{,}240}{1{,}894}$$

A continuación se hace una estimación del valor de x que, sustituido en el lado derecho de la ecuación, da como resultado un nuevo valor de x. Si la estimación es 0,15 valor razonable dadas las concentraciones de partida del Ejemplo 16.13, el cálculo es:

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}15)^2 - 0{,}240}{1{,}894} = 0{,}091$$

Ahora se puede utilizar este valor de x para obtener un nuevo valor.

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}091)^2 - 0{,}240}{1{,}894} = 0{,}114$$

Repitiendo este procedimiento otra vez se obtiene:

$$x = \frac{2{,}98 \times (0{,}114)^2 - 0{,}240}{1{,}894} = 0{,}106$$

Una nueva repetición conduce al valor 0,11 que es coincidente con el obtenido previamente. Este método que se acaba de utilizar se denomina método de aproximaciones sucesivas.

Apliquemos el método de aproximaciones sucesivas a la ecuación obtenida en el Ejemplo de recapitulación del Capítulo 16, es decir,

$$256x^{5'} - 0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2] = 0 \qquad \text{(A.2)}$$

En este caso se puede hacer una estimación del valor de x, evaluar la expresión y comparar el resultado con el valor cero, y ajustar entonces el valor de x. Si se comienza con una estimación de 0,40 el resultado es

$$256(0{,}40)^5 - 0{,}74[(1{,}00 - 0{,}40)(1{,}00 - 2 \times 0{,}40)^2] = 2{,}60$$

Claramente el valor 0,40 es demasiado grande. Si se intenta con 0,10 se obtiene un valor de −0,42. Se ha disminuido excesivamente el valor de x. Si se prueba con un valor de 0,25 (media de las dos primeras estimaciones) se obtiene 0,11. Se da uno cuenta que hace falta disminuir un poco el valor de x para acercarse más a cero. Si se prueba con 0,20 se obtiene −0,13, si a continuación se intenta con el valor $x = 0{,}225$ se obtiene −0,03. Estamos muy próximos a nuestro objetivo de encontrar el valor de x que satisface la expresión. Utilizando finalmente un valor de 0,23 se obtiene −0,001, un resultado muy satisfactorio.

Otra posibilidad es escribir la expresión (A.2) como

$$x^5 = \frac{0{,}74[(1{,}00 - x)(1{,}00 - 2x)^2]}{256}$$

y evaluar x como la raíz quinta de esta expresión. Si se sustituye el valor $x = 0{,}40$ en el lado derecho se obtiene $x = 0{,}15$ en el lado izquierdo. Utilizando este valor en el lado derecho se obtiene un nuevo valor $x = 0{,}26$ en el izquierdo. Con este valor se obtiene $x = 0{,}22$ en el lado izquierdo y, finalmente, con este último valor se llega a $x = 0{,}23$, resultado coincidente con el obtenido por el otro procedimiento. Qué método se debe usar es una cuestión de conveniencia, pero el segundo método proporciona un nuevo valor de x, mientras que el primer método requiere más tanteos. Una buena estrategia para acelerar

la convergencia al utilizar el método de aproximaciones sucesivas consiste en hacer la media de dos resultados. El método de aproximaciones sucesivas puede ser muy útil, pero, a veces, dependiendo de cómo sea la ecuación, la convergencia hacia la solución correcta puede ser muy lenta o incluso puede haber divergencia. En estas circunstancias se puede representar la expresión en función de x para asegurarse de donde están las soluciones. En cualquier caso, siempre debemos asegurarnos de que el resultado obtenido sea razonable desde el punto de vista químico o físico.

A.4 Gráficos

Suponga que se miden en el laboratorio dos magnitudes x e y, y se obtienen los siguientes conjuntos de números.

$$x = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$$

$$y = 2, 4, 6, 8, 10, \ldots$$

No es difícil establecer la relación entre estos conjuntos de números.

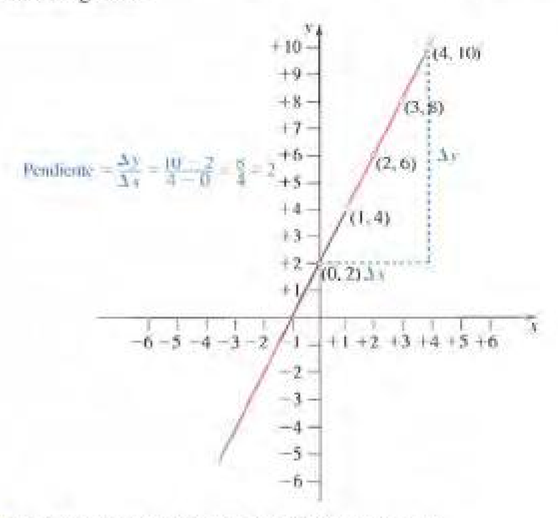
$$y = 2x + 2$$

La situación ideal es expresar los resultados de medidas experimentales mediante una ecuación matemática. Sin embargo, a veces o bien no puede escribirse una ecuación exacta, o no queda claro a partir de los datos experimentales cuál es la forma de la ecuación. La representación gráfica de los datos es muy útil en estos casos. En la Figura A.1 se han representado los datos que se acaban de dar utilizando unos ejes de coordenadas en los que los valores de x se sitúan en el eje horizontal o eje de abcisas y los valores de y en el eje vertical o eje de ordenadas. Los valores de x e y para cada punto se indican entre paréntesis.

Los puntos representando los datos definen una línea recta. La ecuación matemática de una línea recta es

$$y = mx + b$$

Los valores de m, la *pendiente* de la línea, y b, la *ordenada en el origen*, pueden obtenerse de la línea recta del gráfico.



▲ FIGURA A.1 **Representación de una línea recta: $y + mx + b$**

Cuando $x = 0$, $y = b$. La ordenada en el origen es la ordenada del punto de intersección de la línea recta y el eje y. La pendiente puede obtenerse de dos puntos del gráfico.

$$y_2 = mx_2 + b \qquad y \qquad y_1 = mx_1 + b$$

$$y_2 - y_1 = m(x_2 - x_1) + b - b$$

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

¿Puede establecer a partir de la recta de la Figura A.1 que $m = b = 2$?

La técnica utilizada para eliminar la constante b se aplica en varias partes del texto a las funciones logarítmicas. Por ejemplo la expresión que se da a continuación es la Ecuación (13.1) de la Sección 13.2. En esta expresión P es una presión, T es una temperatura Kelvin y A y B son constantes. La ecuación es la de una línea recta.

$$\ln P = -A\left(\frac{1}{T}\right) + B$$

ecuación de una línea recta: $y = m \cdot x + b$

Podemos escribir esta ecuación dos veces, para los puntos (P_1, T_1) y (P_2, T_2), respectivamente.

$$\ln P_1 = -A\left(\frac{1}{T_1}\right) + B \qquad y \qquad \ln P_2 = -A\left(\frac{1}{T_2}\right) + B$$

La diferencia entre estas dos ecuaciones es

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -A\left(\frac{1}{T_2}\right) + B + A\left(\frac{1}{T_1}\right) - B$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = A\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

A.5 Utilización de factores de conversión (análisis dimensional)

Algunos cálculos de química general requieren que una cantidad medida en un conjunto de unidades se convierta a otro conjunto de unidades. Considere la siguiente relación:

$$1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$$

Divida ambos miembros de la ecuación por 1 m.

$$\frac{1 \text{ m}}{1 \text{ m}} = \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}$$

En el lado izquierdo de la ecuación, el numerador y denominador son idénticos y se cancelan.

$$1 = \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \tag{A.3}$$

En el lado derecho de la ecuación, el numerador y denominador no son idénticos, pero son iguales porque representan la *misma longitud*. Cuando se multiplica una longitud en metros por la razón 100 cm/1 m, esta longitud se convierte a centímetros. La razón se denomina un *factor de conversión*.

Considere la cuestión, "¿cuántos centímetros hay en 6,22 m?" La cantidad medida es 6,22 m y su valor no se modifica si se la multiplica por 1.

$$6{,}22 \text{ m} \times 1 = 6{,}22 \text{ m}$$

Ahora sustituya el factor "1" por su equivalente, el factor de conversión (A.3). Cancele la unidad m y lleve a cabo la multiplicación.

$$6{,}22\ \text{m} \times \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 622\ \text{cm}$$

Ahora considere la cuestión, "¿cuántos metros hay en 576 cm?" Si utilizamos el mismo factor (A.3) de antes el resultado no tiene sentido.

$$576\ \text{cm} \times \frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}} = 5{,}76 \times 10^4\ \text{cm}^2\ /\ \text{m}$$

▶ Debido a la importancia de la cancelación de unidades, este método de resolver problemas se suele denominar *análisis de unidades* o *análisis dimensional.*

El factor (A.3) debe escribirse como 1 m/100 cm.

$$576\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{m}}{100\ \text{cm}} = 5{,}76\ \text{m}$$

Este segundo ejemplo pone de relieve dos aspectos.

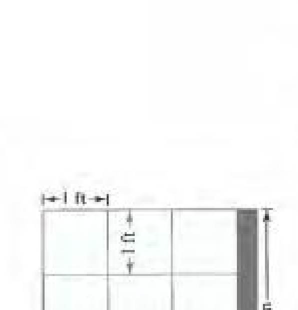
1. Hay dos maneras de escribir un factor de conversión, una forma es la inversa de la otra. Como un factor de conversión es igual a 1, su valor no cambia al invertirlo, pero
2. Un factor de conversión debe utilizarse de manera que se produzca la cancelación de unidades necesaria.

Los cálculos basados en los factores de conversión son siempre de la forma:

$$\textit{información deseada} = \textit{información dada} + \textit{factor(s) de conversión} \qquad \text{(A.4)}$$

Frecuentemente deben llevarse a cabo una secuencia de conversiones para conseguir el resultado deseado. Por ejemplo, si se desea saber cuantas yardas (yd) hay en 576 cm, se encuentra que no hay disponible un factor de conversión directo cm → yd. Sin embargo, en la contracubierta posterior del texto aparece un factor de conversión cm → in. Así se construye una *secuencia de conversión*, es decir, una serie de factores de conversión que lleven de centímetros a yardas:

$$?\ \text{yardas} = 576\ \text{cm} \times \frac{1\ \text{in.}}{2{,}54\ \text{cm}} \times \frac{1\ \text{ft}}{12\ \text{in.}} \times \frac{1\ \text{yd}}{3\ \text{ft}}$$
$$= 6{,}30\ \text{yd}$$



▲ FIGURA A.2
Comparación de un metro cuadrado y un pie cuadrado. Un metro es un poco más largo que 3 ft; 1 m² es un poco mayor que 9 ft²

Podemos utilizar la misma idea de una secuencia de conversión para tratar con la situación un poco más compleja de tener unidades cuadráticas o cúbicas. Considere la cuestión, "¿cuántos pies cuadrados (ft^2) hay en un área de 1,00 metro cuadrado (m^2), dado que 1 m = 39,37 in. y 12 in. = 1 ft?" En esta situación puede ser útil empezar haciendo un esquema de la situación. La Figura A.2 representa un área de 1,00 m^2. Considere este área como un cuadrado de 1 m de lado. La Figura A.2 también representa la longitud de 1 ft y un área de 1,00 ft^2. ¿Se da cuenta que hay algo más de 9 ft^2 en un 1 m^2?

La expresión (A.4) puede escribirse como sigue;

$$? \text{ ft}^2 = 1{,}00 \text{ m}^2 \times \underbrace{\left(\frac{39{,}37 \text{ in.}}{1 \text{ m}}\right)\left(\frac{39{,}37 \text{ in.}}{1 \text{ m}}\right)}_{\substack{\text{para convertir} \\ \text{m}^2 \text{ a in.}^2}} \times \underbrace{\left(\frac{1 \text{ft}}{12 \text{ in.}}\right)\left(\frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in.}}\right)}_{\substack{\text{para convertir} \\ \text{in.}^2 \text{ a ft}^2}}$$

Esto es lo mismo que escribir

$$? \text{ ft}^2 = 1{,}00 \text{ m}^2 \times \frac{(39{,}37)^2 \text{ in.}^2}{1 \text{ m}^2} \times \frac{1 \text{ ft}^2}{(12)^2 \text{ in.}^2} = 10{,}8 \text{ ft}^2$$

Otra manera de enfocar el problema es convirtiendo la longitud de 1,00 m a pies,

$$? \text{ ft} = 1{,}00 \text{ m} \times \frac{39{,}37 \text{ in.}}{1 \text{ m}} \times \frac{1 \text{ ft}}{12 \text{ in.}} = 3{,}28 \text{ ft}$$

y elevando al cuadrado el resultado:

$$? \text{ ft}^2 = 3{,}28 \text{ ft} \times 3{,}28 \text{ ft} = 10{,}8 \text{ ft}^2$$

Nuestro último ejemplo incorpora varias ideas ya introducidas. Se trata de examinar la situación en la que deben convertirse tanto las unidades del numerador como las del denominador. Considere la cuestión, "¿cuántos metros por segundo (m/s) corresponden a una velocidad de 63 mph, dado que 1 mi = 5280 ft?"

Es necesario convertir las millas del numerador en metros y las horas del denominador en segundos. Además del factor de conversión suministrado se necesitan otros del Apéndice A.5. También se debe tener en cuenta que los factores de conversión produzcan la cancelación correcta de las unidades.

$$? \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{63 \text{ mi}}{1 \text{ h}} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \times \frac{5280 \text{ ft}}{1 \text{ mi}} \times \frac{12 \text{ in.}}{1 \text{ ft}} \times \frac{1 \text{ m}}{39{,}37 \text{ in.}}$$
$$= 28 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Otra forma de resolver el problema es descomponiéndolo en tres etapas: (1) Convertir 63 millas en una distancia en metros; (2) convertir 1 hora en un tiempo en segundos y (3) expresar la velocidad como una razón de distancia y tiempo.

Etapa 1

$$\text{distancia} = 63 \text{ mi} \times \frac{5280 \text{ ft}}{1 \text{ mi}} \times \frac{12 \text{ in.}}{1 \text{ ft}} \times \frac{1 \text{ m}}{39{,}37 \text{ in.}} = 1{,}0 \times 10^5 \text{ m}$$

Etapa 2

$$\text{tiempo} = 1 \text{ h} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 3{,}6 \times 10^3 \text{ s}$$

Etapa 3

$$\text{velocidad} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} = \frac{1{,}0 \times 10^5 \text{ m}}{3{,}6 \times 10^3 \text{ s}} = 28 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

En resumen, hemos visto (1) como establecer un factor de conversión; (2) que se puede invertir un factor de conversión; (3) que se pueden utilizar una serie de factores de conversión para establecer una secuencia de conversión; (4) que, si es necesario, los factores de conversión pueden elevarse a potencias y (5) que las conversiones de valores con unidades tanto en numerador como en denominador (como millas por hora o libras por pulgada cuadrada) pueden llevarse a cabo en una o en varias etapas.

Apéndice

B Algunos conceptos básicos de física

B.1 Velocidad y aceleración

Cuando un objeto se desplaza de un punto a otro transcurre tiempo. La *velocidad* de un objeto se define como la distancia recorrida por unidad de tiempo. Un automóvil que recorre una distancia de 60,0 km en una hora exactamente tiene una velocidad de 60,0 km/h (o 16,7 m/s).

La Tabla B.1 contiene datos de velocidad de la caída libre de un cuerpo. En esta caída la velocidad no es constante sino que aumenta con el tiempo. El cuerpo que cae aumenta su velocidad continuamente. La velocidad de variación de la velocidad con el tiempo se llama *aceleración*. La aceleración tiene unidades de distancia por unidad de tiempo y por unidad de tiempo. Con los métodos del cálculo, se pueden obtener ecuaciones matemáticas para la velocidad (u) y distancia (d) recorrida por un objecto que tiene una aceleración constante (a) en un tiempo (t).

$$u = at \tag{B.1}$$

$$d = \tfrac{1}{2}at^2 \tag{B.2}$$

Para un cuerpo en caída libre, la aceleración constante, denominada *aceleración debida a la gravedad* es $a = g = 9{,}8\ \mathrm{m/s^2}$. Las Ecuaciones (B.1) y (B.2) pueden utilizarse para calcular la velocidad y distancia recorridas por un cuerpo en caída libre.

TABLA B.1 Velocidad y aceleración de un cuerpo en caída libre

Tiempo transcurrido, s	Distancia total, m	Velocidad, m/s	Aceleración, $\mathrm{m/s^2}$
0	0		
		4,9	
1	4,9		9,8
		14,7	
2	19,6		9,8
		24,5	
3	44,1		9,8
		34,3	
4	78,4		

B.2 Fuerza y trabajo

La *primera ley* de Newton establece que un objeto en reposo permanece en reposo y que un objeto en movimiento uniforme permanece en movimiento uniforme, a menos que actúe sobre ellos una fuerza externa. La tendencia de un objeto a permanecer en reposo o en movimiento uniforme se denomina *inercia*; para vencer la inercia hace falta una *fuerza*. Puesto

que la aplicación de una fuerza o bien hace moverse a un objeto en reposo o modifica su movimiento, el efecto real de una fuerza es modificar la velocidad de un objeto. Un cambio en la velocidad es una *aceleración*, así que fuerza es lo que proporciona aceleración a un cuerpo.

La *segunda ley* de Newton describe la fuerza F necesaria para producir una aceleración a en un objeto de masa m.

$$F = ma \tag{B.3}$$

La unidad básica de fuerza en el sistema SI es el *newton* (N), que es la fuerza necesaria para proporcionar a una masa de un kilogramo, una aceleración de un metro por segundo cada segundo.

$$1\ \text{N} = 1\ \text{kg} \times 1\ \text{m s}^{-2} \tag{B.4}$$

La fuerza de gravedad de un objeto (su peso) es el producto de la masa del objeto y la aceleración de la gravedad, g.

$$F = mg \tag{B.5}$$

Se realiza *trabajo* (w) cuando una fuerza se desplaza una distancia.

$$\text{trabajo } (w) = \text{fuerza } (F) \times \text{distancia } (d) \tag{B.6}$$

El *julio* (J) es la cantidad de trabajo asociada a una fuerza de un newton (N) que se desplaza recorriendo una distancia de un metro.

$$1\ \text{J} = 1\ \text{N} \times 1\ \text{m} \tag{B.7}$$

Utilizando la definición de newton, expresión (B.4), se puede escribir también:

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg} \times 1\ \text{m s}^{-2} \times 1\ \text{m} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2} \tag{B.8}$$

B.3 Energía

La *energía* se define como la capacidad de realizar un trabajo, pero hay otras descripciones de la energía que resultan útiles. Por ejemplo, un objeto en movimiento posee un tipo de energía denominado *energía cinética*. Podemos obtener una ecuación útil para la energía cinética combinando algunas ecuaciones sencillas de este apéndice. Así, como el trabajo es el producto de una fuerza y una distancia (Ecuación B.6), y la fuerza es el producto de una masa y una aceleración (Ecuación B.3), podemos escribir

$$w\ \text{(trabajo)} = m \times a \times d \tag{B.9}$$

Ahora si se sustituye la Ecuación (B.2) que relaciona aceleración (a), distancia (d) y tiempo (t), en la Ecuación (B.9) se obtiene

$$w\ \text{(trabajo)} = m \times a \times \frac{1}{2}at^2 \tag{B.10}$$

Finalmente sustituyamos en la Ecuación (B.10) la Ecuación (B.1) que relaciona la aceleración (a) con la velocidad (u), es decir, como $a = u/t$,

$$w\ \text{(trabajo)} = \frac{1}{2}m\left(\frac{u}{t}\right)^2 t^2 \tag{B.11}$$

El trabajo en la Ecuación (B.11) puede considerarse como cantidad de trabajo necesaria para producir una velocidad u en un objeto de masa m. Esta cantidad de trabajo es la energía que aparece en el objeto como energía cinética (e_k).

$$e_k \text{ (energía cinética)} = \frac{1}{2} mu^2 \tag{B.12}$$

Un objeto en reposo puede tener también la capacidad de realizar un trabajo por modificación de su posición. La energía que posee, que puede transformarse en trabajo, se denomina *energía potencial*. Piense que la energía potencial es una energía "almacenada" en un objeto. Se pueden escribir ecuaciones para la energía potencial, pero su forma exacta depende de la manera en que está "almacenada" la energía.

B.4 Magnetismo

La fuerzas atractivas y repulsivas asociadas a un imán se centran en regiones denominadas *polos*. Un imán tiene un polo norte y un polo sur. Si dos imanes se alinean de manera que el polo norte de uno de ellos se dirige hacia el polo sur del otro, aparece una fuerza atractiva. Si al alinear los imanes se acercan los polos de igual signo, o bien ambos polos norte o ambos polos sur, aparece una fuerza repulsiva. *Los polos de signo contrario se atraen y los polos de signo igual se repelen.*

Un *campo magnético* existe en una región en torno a un imán, región en la que puede sentirse la influencia del imán. Los cambios que un campo magnético produce en el interior de un objeto de hierro son la causa de la fureza atractiva que experimenta el objeto y no aparecen si el objeto está en una región en la que no existe un campo.

B.5 Electricidad estática

Otra propiedad que pueden tener algunos objetos es la *carga eléctrica*. Como en el caso del magnetismo, *las cargas de signo contrario se atraen y las de signo igual se repelen* (recuerde la Figura 2.2). La ley de Coulomb, cuya expresión se da a continuación, establece que una fuerza *positiva* entre dos objetos con carga eléctrica es *repulsiva* y una fuerza *negativa* es *atractiva*.

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{\varepsilon r^2} \tag{B.13}$$

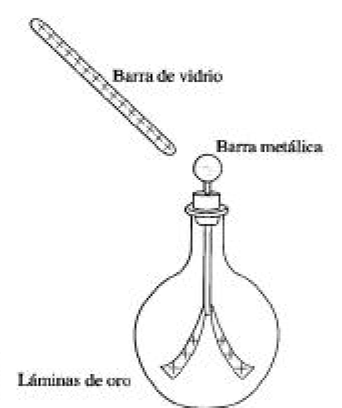
donde Q_1 es la magnitud de la carga del objeto 1,

Q_2 es la magnitud de la carga del objeto 2,

r es la distancia entre los objetos y

ε es una constante de proporcionalidad denominada *constante dieléctrica*, cuyos valores numéricos dan cuenta del efecto del medio que separa los dos objetos cargados sobre la fuerza que se ejerce entre los objetos. Para el vacío $\varepsilon = 1$; para otros medios ε es mayor que 1 (por ejemplo, para el agua $\varepsilon = 78{,}5$).

Un *campo eléctrico* existe en una región en torno a un objeto con carga eléctrica, región en la que puede sentirse la influencia de la carga. Si un objeto no cargado se sitúa en la región en que actúa el campo de un objeto cargado, el objeto no cargado puede experimentar cambios internos que no tendrían lugar en una región sin campo. Estos cambios pueden ocasionar la aparición de cargas eléctricas en el objeto que carecía de ellas, un fenómeno denominado *inducción* (ilustrado en la Figura B.1).



▶ **FIGURA B.1**
Producción de cargas eléctricas por inducción en un electroscopio de láminas de oro. La barra de vidrio adquiere cargas eléctricas positivas tras ser frotada con un paño de seda. Al acercar la barra al electroscopio, tiene lugar en él una separación de cargas. Las láminas adquieren carga positiva y se repelen entre sí. Las cargas negativas son atraídas a la bola situada en el extremo de la barra metálica. Si se retira la barra de vidrio, hay una redistribución de las cargas del electroscopio y las láminas se unen. Si antes de retirar la barra de vidrio se toca la bola con un conductor metálico, las cargas negativas abandonan la bola, el electroscopio mantiene una carga neta positiva y las láminas permanecen separadas.

B.6 Corriente eléctrica

La *corriente eléctrica* es un flujo de partículas con carga eléctrica. En las corrientes eléctricas de los conductores metálicos, las partículas cargadas son electrones; en las sales fundidas o las disoluciones acuosas, las partículas son iones de carga positiva y negativa.

La unidad de carga eléctrica es el *culombio* (C). La unidad de intensidad de corriente eléctrica, denominada *amperio* (A), se define como el flujo de un culombio por segundo a través de un conductor eléctrico. Hay dos variables que determinan la magnitud de una corriente eléctrica I que fluye a través de un conductor: la diferencia de potencial o caída de potencial, E, a lo largo del conductor y la resistencia eléctrica del conductor, R. Las unidades de voltaje y resistencia son el *voltio* (V) y el *ohmio*, respectivamente. La relación entre la intensidad de corriente eléctrica, el voltaje y la resistencia viene dada por la ley de Ohm.

$$I = \frac{E}{R} \tag{B.14}$$

Un julio de energía está asociado al paso de un culombio de carga eléctrica a través de una diferencia de potencial (voltaje) de un voltio. Es decir, un julio = un voltio-culombio. La *potencia* eléctrica se refiere a la velocidad de producción (o consumo) de la energía eléctrica y tiene las unidades de *watio* (W).

$$1\ \text{W} = 1\ \text{J s}^{-1} = 1\ \text{V C s}^{-1}$$

Puesto que un culombio por segundo es una corriente de un amperio,

$$1\ \text{W} = 1\ \text{V} \times 1\ \text{A} \tag{B.15}$$

Por tanto una bombilla de 100 watios que opera a 110 V extrae una intensidad de corriente de 100 W/110 V = 0,91 A.

B.7 Electromagnetismo

Existe una íntima relación entre electricidad y magnetismo. Como consecuencia de las interacciones entre los campos eléctricos y magnéticos aparecen (1) campos magnéticos asociados al flujo de una corriente eléctrica (como en los electroimanes), (2) fuerzas que experimentan los conductores que transportan corriente cuando están situados en un campo magnético (como en los motores eléctricos) y (3) corriente eléctrica inducida cuando un conductor eléctrico se mueve bajo la acción de un campo magnético (como en los generadores eléctricos). Varias observaciones descritas en el texto pueden comprenderse teniendo en cuenta los fenómenos electromagnéticos.

Apéndice

C Unidades SI

El sistema de unidades que con el tiempo será utilizado universalmente para expresar todas las magnitudes medidas es Le Système International d'Unités (Sistema Internacional de Unidades), adoptado en 1960 en la Conference Générale des Poids et Measures (Conferencia General de Pesos y Medidas). A continuación se presenta un resumen de las disposiciones del convenio SI.

C.1 Unidades básicas SI

Se ha establecido una sola unidad para cada una de las magnitudes básicas implicadas en las determinaciones experimentales. Estas unidades son las que se dan a continuación

Magnitud física	Unidad	Abreviatura
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Intensidad de corriente eléctrica	Amperio	A
Temperatura	Kelvin	K
Intensidad luminosa	Candela	cd
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Ángulo plano	Radián	rad
Ángulo sólido	Estereoradián	sr

C.2 Prefijos SI

Las unidades básicas SI van precedidas de prefijos característicos para expresar cantidades que son *múltiplos* (mayores que) o *submúltiplos* (menores que) de la unidad básica. Los múltiplos y submúltiplos se obtienen multiplicando la unidad básica por potencias de diez.

Múltiplo	Prefijo	Abreviatura	Submúltiplo	Prefijo	Abreviatura
10^{12}	tera	T	10^{-1}	deci	d
10^{9}	giga	G	10^{-2}	centi	c
10^{6}	mega	M	10^{-3}	mili	m
10^{3}	kilo	k	10^{-6}	micro	μ
10^{2}	hecto	h	10^{-9}	nano	n
10^{1}	deca	da	10^{-12}	pico	p
			10^{-15}	femto	f
			10^{-18}	ato	a

C.3 Unidades derivadas SI

Las unidades de otras magnitudes deben derivarse a partir de los valores de medidas de magnitudes básicas SI [por ejemplo, el volumen tiene la unidad (longitud)^3]. A continuación se dan dos conjuntos de unidades derivadas, un conjunto cuyos nombres se obtienen directamente de las unidades básicas y otro cuyos nombres son especiales. Observe que las unidades utilizadas en el texto difieren en algunos aspectos de las mostradas en la tabla. Por ejemplo, en el texto se expresa la densidad en g cm^{-3}, la masa molar en g mol^{-1}, el volumen molar en mL mol^{-1} o L mol^{-1} y la concentración molar (molaridad) en mol L^{-1} o M.

► Esta tabla ilustra otros dos convenios SI: (a) Las unidades se escriben en singular, metro o m, *no* metros o ms; (b) se prefiere utilizar exponentes negativos en vez del símbolo de división (/), es decir, m s^{-1} y m s^{-2}, *no* m/s y m/s/s.

Magnitud física	Unidad	Abreviatura
Área	Metro cuadrado	m^2
Volumen	Metro cúbico	m^3
Velocidad	Metro por segundo	m s^{-1}
Aceleración	Metro por segundo al cuadrado	m s^{-2}
Densidad	Kilogramo por metro cúbico	kg m^{-3}
Masa molar	Kilogramo por mol	kg mol^{-1}
Volumen molar	Metro cúbico por mol	m^3 mol^{-1}
Concentración molar	Mol por metro cúbico	mol m^{-3}

Magnitud física	Unidad	Abreviatura	En función de unidades SI
Frecuencia	hercio	Hz	s^{-1}
Fuerza	newton	N	kg m s^{-2}
Presión	pascal	Pa	N m^{-2}
Energía	julio	J	kg m^2 s^{-2}
Potencia	watio	W	J s^{-1}
Carga eléctrica	culombio	C	As
Diferencia de potencial eléctrico	voltio	V	J A^{-1} s^{-1}
Resistencia eléctrica	ohmio	Ω	V A^{-1}

Esta tabla ilustra otros dos convenios SI: (a) Las unidades se escriben en singular, metro o m, *no* metros o ms; (b) se prefiere utilizar exponentes negativos en vez del símbolo de división (/), es decir, m s^{-1} y m s^{-2}, *no* m/s y m/s/s.

C.4 Unidades que deben dejar de utilizarse

Hay varias unidades utilizadas frecuentemente que se recomienda ir dejando de emplear para finalmente abandonar por completo. Se espera su desaparición gradual, aunque todas ellas han sido utilizadas en este texto. A continuación se dan unas pocas de estas unidades.

► En esta Tabla aparece otro convenio SI: no utilizar puntos u otro tipo de puntuación para expresar números grandes. En su lugar se dejan espacios entre grupos de tres números, es decir, se escribe 101 325 en vez de 101.325. La puntuación para separar la parte entera de la decimal del número puede ser tanto una coma (habitual en España) o un punto (habitual en los Estados Unidos, por ejemplo).

Magnitud física	Unidad	Abreviatura	Definición en unidades SI
Longitud	ångstrom	Å	1×10^{-10} m
Fuerza	dina	dina	1×10^{-5} N
Energía	ergio	erg	1×10^{-7} J
Energía	caloría	cal	4,184 J
Presión	atmósfera	atm	101 325 Pa
Presión	milímetro de mercurio	mmHg	133,322 Pa
Presión	torr	Torr	133,322 Pa

Apéndice

D Tablas de datos

TABLA D.1 Configuraciones electrónicas del estado fundamental

Z	Elemento	Configuración	Z	Elemento	Configuración	Z	Elemento	Configuración
1	H	$1s^1$	37	Rb	[Kr] $5s^1$	72	Hf	[Xe] $4f^{14}5d^2 6s^2$
			38	Sr	[Kr] $5s^2$	73	Ta	[Xe] $4f^{14}5d^3 6s^2$
3	Li	[He] $2s^1$	39	Y	[Kr] $4d^1 5s^2$	74	W	[Xe] $4f^{14}5d^4 6s^2$
4	Be	[He] $2s^2$	40	Zr	[Kr] $4d^2 5s^2$	75	Re	[Xe] $4f^{14}5d^5 6s^2$
5	B	[He] $2s^2 2p^1$	41	Nb	[Kr] $4d^4 5s^1$	76	Os	[Xe] $4f^{14}5d^6 6s^2$
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	42	Mo	[Kr] $4d^5 5s^1$	77	Ir	[Xe] $4f^{14}5d^7 6s^2$
7	N	[He] $2s^2 2p^3$	43	Tc	[Kr] $4d^5 5s^2$	78	Pt	[Xe] $4f^{14}5d^9 6s^1$
8	O	[He] $2s^2 2p^4$	44	Ru	[Kr] $4d^7 5s^1$	79	Au	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$
9	F	[He] $2s^2 2p^5$	45	Rh	[Kr] $4d^8 5s^1$	80	Hg	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$
			46	Pd	[Kr] $4d^{10}$	81	Tl	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$
11	Na	[Ne] $3s^1$	47	Ag	[Kr] $4d^{10}5s^1$	82	Pb	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$
12	Mg	[Ne] $3s^2$	48	Cd	[Kr] $4d^{10}5s^2$	83	Bi	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	49	In	[Kr] $4d^{10}5s^2 5p^1$	84	Po	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^4$
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	50	Sn	[Kr] $4d^{10}5s^2 5p^2$	85	At	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^5$
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	51	Sb	[Kr] $4d^{10}5s^2 5p^3$			
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	52	Te	[Kr] $4d^{10}5s^2 5p^4$	87	Fr	[Rn] $7s^1$
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	53	I	[Kr] $4d^{10}5s^2 5p^5$	88	Ra	[Rn] $7s^2$
						89	Ac	[Rn] $6d^1 7s^2$
19	K	[Ar] $4s^1$	55	Cs	[Xe] $6s^1$	90	Th	[Rn] $6d^2 7s^2$
20	Ca	[Ar] $4s^2$	56	Ba	[Xe] $6s^2$	91	Pa	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$
21	Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	57	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	92	U	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$
22	Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	58	Ce	[Xe] $4f^2 6s^2$	93	Np	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$
23	V	[Ar] $3d^3 4s^2$	59	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	94	Pu	[Rn] $5f^6 7s^2$
24	Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	60	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$	95	Am	[Rn] $5f^7 7s^2$
25	Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	61	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$	96	Cm	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$
26	Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	62	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	97	Bk	[Rn] $5f^9 7s^2$
27	Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	63	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	98	Cf	[Rn] $5f^{10}7s^2$
28	Ni	[Ar] $3d^8 4s^2$	64	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	99	Es	[Rn] $5f^{11}7s^2$
29	Cu	[Ar] $3d^{10}4s^1$	65	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	100	Fm	[Rn] $5f^{12}7s^2$
30	Zn	[Ar] $3d^{10}4s^2$	66	Dy	[Xe] $4f^{10}6s^2$	101	Md	[Rn] $5f^{13}7s^2$
31	Ga	[Ar] $3d^{10}4s^2 4p^1$	67	Ho	[Xe] $4f^{11}6s^2$	102	No	[Rn] $5f^{14}7s^2$
32	Ge	[Ar] $3d^{10}4s^2 4p^2$	68	Er	[Xe] $4f^{12}6s^2$	103	Lr	[Rn] $5f^{14}6d^1 7s^2$
33	As	[Ar] $3d^{10}4s^2 4p^3$	69	Tm	[Xe] $4f^{13}6s^2$	104	Rf	[Rn] $5f^{14}6d^2 7s^2$
34	Se	[Ar] $3d^{10}4s^2 4p^4$	70	Yb	[Xe] $4f^{14}6s^2$	105	Db	[Rn] $5f^{14}6d^3 7s^2$
35	Br	[Ar] $3d^{10}4s^2 4p^5$	71	Lu	[Xe] $4f^{14}5d^1 6s^2$	106	Sg	[Rn] $5f^{14}6d^4 7s^2$

Las configuraciones electrónicas de los gases nobles se muestran en azul. Cada configuración electrónica de un gas noble sirve de configuración electrónica interna de los elementos que le siguen, hasta que se llega al gas noble siguiente. Así, [He] representa la configuración electrónica interna de los elementos del segundo período; [Ne] del tercer período; [Ar] del cuarto período; [Kr] del quinto período; [Xe] del sexto período y [Rn] del séptimo período.

TABLA D.2 Propiedades termodinámicas de las sustancias a 298,15 K*. Las sustancias están a 1 bar de presión. Los solutos de disoluciones acuosas tienen actividad unidad (aproximadamente concentración 1 M). Los datos de iones en disolución acuosa son relativos a valores cero para ΔH_f°, ΔG_f° y S° del H^+.

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
Aluminio			
Al(s)	0	0	28,33
Al^{3+}(aq)	−531	−485	−321,7
$AlCl_3$(s)	−704,2	−628,8	110,7
Al_2Cl_6(g)	−1291	−1220	490
AlF_3(s)	−1504	−1425	66,44
Al_2O_3(sólido α)	−1676	−1582	50,92
$Al(OH)_3$(s)	−1276	—	—
$Al_2(SO_4)_3$(s)	−3441	−3100	239
Azufre			
S(g)	278,8	238,3	167,8
S(rómbico)	0	0	31,80
S_8(g)	102,3	49,63	431,0
S_2Cl_2(g)	−18,4	−31,8	331,5
SF_6(g)	−1209	−1105	291,8
SO_2(g)	−296,8	−300,2	248,2
SO_3(g)	−395,7	−371,1	256,8
SO_4^{2-}(aq)	−909,3	−744,5	20,1
$S_2O_3^{2-}$(aq)	−648,5	−522,5	67
SO_2Cl_2(g)	−364,0	−320,0	311,9
SO_2Cl_2(l)	−394,1	—	—
Bario			
Ba(s)	0	0	62,8
Ba^{2+}(aq)	−537,6	−560,8	9,6
$BaCO_3$(s)	−1216	−1138	112,1
$BaCl_2$(s)	−858,6	−810,4	123,7
BaF_2(s)	−1207	−1157	96,36
BaO(s)	−553,5	−525,1	70,42
$Ba(OH)_2$(s)	−944,7	—	—
$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$(s)	−3342	−2793	427
$BaSO_4$(s)	−1473	−1362	132,2
Berilio			
Be(s)	0	0	9,50
$BeCl_2$(sólido α)	−490,4	−445,6	82,68
BeF_2(sólido α)	−1027	−979,4	53,35
BeO(s)	−609,6	−580,3	14,14
Bismuto			
Bi(s)	0	0	56,74
$BiCl_3$(s)	−379,1	−315,0	177,0
Bi_2O_3(s)	−573,9	−493,7	151,5
Boro			
B(s)	0	0	5,86
BCl_3(l)	−427,2	−387,4	206,3
BF_3(g)	−1137	−1120	254,1
B_2H_6(g)	35,6	86,7	232,1
B_2O_3(s)	−1273	−1194	53,97

*Los datos de sustancias inorgánicas y de compuestos orgánicos de hasta dos átomos de carbono por molécula se han adaptado de D. D. Wagman, *et. al.*, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C_1 and C_2 Organic Substances in SI Units, Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Volumen 11, 1982, Suplemento 2. Los datos de otros compuestos orgánicos son de J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15/e, McGraw-Hill, Inc., 1999 y otras fuentes.

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
Bromo			
$Br(g)$	111,9	82,40	175,0
$Br^-(aq)$	−121,6	−104,0	82,4
$Br_2(g)$	30,91	3,11	245,5
$Br_2(l)$	0	0	152,2
$BrCl(g)$	14,64	−0,98	240,1
$BrF_3(g)$	−255,6	−229,4	292,5
$BrF_3(l)$	−300,8	−240,5	178,2
Cadmio			
$Cd(s)$	0	0	51,76
$Cd^{2+}(aq)$	−75,90	−77,61	−73,2
$CdCl_2(s)$	−391,5	−343,9	115,3
$CdO(s)$	−258,2	−228,4	54,8
Calcio			
$Ca(s)$	0	0	41,42
$Ca^{2+}(aq)$	−542,8	−553,6	−53,1
$CaCO_3(s)$	−1207	−1129	92,9
$CaCl_2(s)$	−795,8	−748,1	104,6
$CaF_2(s)$	−1220	−1167	68,87
$CaH_2(s)$	−186,2	−147,2	42
$Ca(NO_3)_2(s)$	−938,4	−743,1	193,3
$CaO(s)$	−635,1	−604,0	39,75
$Ca(OH)_2(s)$	−986,1	−898,5	83,39
$Ca_3(PO_4)_2(s)$	−4121	−3885	236,0
$CaSO_4(s)$	−1434	−1322	106,7
Carbono (*Veáse* también la tabla de sustancias orgánicas.)			
$C(g)$	716,7	671,3	158,0
C(diamante)	1,90	2,90	2,38
C(grafito)	0	0	5,74
$CCl_4(g)$	−102,9	−60,59	309,9
$CCl_4(l)$	−135,4	−65,21	216,4
$C_2N_2(g)$	309,0	297,4	241,9
$CO(g)$	−110,5	−137,2	197,7
$CO_2(g)$	−393,5	−394,4	213,7
$CO_3^{2-}(aq)$	−677,1	−527,8	−56,9
$C_3O_2(g)$	−93,72	−109,8	276,5
$C_3O_2(l)$	−117,3	−105,0	181,1
$COCl_2(g)$	−218,8	−204,6	283,5
$COS(g)$	−142,1	−169,3	231,6
$CS_2(l)$	89,70	65,27	151,3
Cinc			
$Zn(s)$	0	0	41,63
$Zn^{2+}(aq)$	−153,9	−147,1	112,1
$ZnO(s)$	−348,3	−318,3	43,64
Cloro			
$Cl(g)$	121,7	105,7	165,2
$Cl^-(aq)$	−167,2	−131,2	56,5
$Cl_2(g)$	0	0	223,1
$ClF_3(g)$	−163,2	−123,0	281,6
$ClO_2(g)$	102,5	120,5	256,8
$Cl_2O(g)$	80,3	97,9	266,2
Cobalto			
$Co(s)$	0	0	30,04
$CoO(s)$	−237,9	−214,2	52,97
$Co(OH)_2$(sólido rosa)	−539,7	−454,3	79

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
Cobre			
$Cu(s)$	0	0	33,15
$Cu^{2+}(aq)$	64,77	65,49	−99,6
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2(s)$	−1051	−893,6	186,2
$CuO(s)$	−157,3	−129,7	42,63
$Cu(OH)_2(s)$	−449,8	—	—
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s)$	−2280	−1880	300,4
Cromo			
$Cr(s)$	0	0	23,77
$[Cr(H_2O)6]^{3+}(aq)$	−1999	—	—
$Cr_2O_3(s)$	−1140	−1058	81,2
$CrO_4^{2-}(aq)$	−881,2	−727,8	50,21
$Cr_2O_7^{2-}(aq)$	−1490	−1301	261,9
Estaño			
Sn(blanco)	0	0	51,55
Sn(gris)	−2,09	0,13	44,14
$SnCl_4(l)$	−511,3	−440,1	258,6
$SnO(s)$	−285,8	−256,9	56,5
$SnO_2(s)$	−580,7	−519,6	52,3
Flúor			
$F(g)$	78,99	61,91	158,8
$F^-(aq)$	−332,6	−278,8	−13,8
$F_2(g)$	0	0	202,8
Fósforo			
P(α blanco)	0	0	41,09
P(rojo)	−17,6	−12,1	22,80
$P_4(g)$	58,91	24,44	280,0
$PCl_3(g)$	−287,0	−267,8	311,8
$PCl_5(g)$	−374,9	−305,0	364,6
$PH_3(g)$	5,4	13,4	210,2
$P_4O_{10}(s)$	−2984	−2698	228,9
$PO_4^{3-}(aq)$	−1277	−1019	−222
Helio			
$He(g)$	0	0	126,2
Hidrógeno			
$H(g)$	218,0	203,2	114,7
$H^+(aq)$	0	0	0
$H_2(g)$	0	0	130,7
$HBr(g)$	−36,40	−53,45	198,7
$HCl(g)$	−92,31	−95,30	186,9
$HCl(aq)$	−167,2	−131,2	56,5
$HClO_2(aq)$	−51,9	5,9	188,3
$HCN(g)$	135,1	124,7	201,8
$HF(g)$	−271,1	−273,2	173,8
$HI(g)$	26,48	1,70	206,6
$HNO_3(l)$	−174,1	−80,71	155,6
$HNO_3(aq)$	−207,4	−111,3	146,4
$H_2O(g)$	−241,8	−228,6	188,8
$H_2O(l)$	−285,8	−237,1	69,91
$H_2O_2(g)$	−136,3	−105,6	232,7
$H_2O_2(l)$	−187,8	−120,4	109,6
$H_2S(g)$	−20,63	−33,56	205,8
$H_2SO_4(l)$	−814,0	−690,0	156,9
$H_2SO_4(aq)$	−909,3	−744,5	20,1

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
Hierro			
Fe(s)	0	0	27,28
Fe^{2+}(aq)	−89,1	−78,90	−137,7
Fe^{3+}(aq)	−48,5	−4,7	−315,9
$FeCO_3$(s)	−740,6	−666,7	92,9
$FeCl_3$(s)	−399,5	−334,0	−142,3
FeO(s)	−272,0	—	—
Fe_2O_3(s)	−824,2	−742,2	87,40
Fe_3O_4(s)	−1118	−1015	146,4
$Fe(OH)_3$(s)	−823,0	−696,5	106,7
Iodo			
I(g)	106,8	70,25	180,8
I^-(aq)	−55,19	−51,57	111,3
I_2(g)	62,44	19,33	260,7
I_2(s)	0	0	116,1
IBr(g)	40,84	3,69	258,8
ICl(g)	17,78	−5,46	247,6
ICl(l)	−23,89	−13,58	135,1
Litio			
Li(g)	159,4	126,7	138,8
Li(s)	0	0	29,12
Li^+(aq)	−278,5	−293,3	13,4
LiCl(s)	−408,6	−384,4	59,33
LiOH(s)	−484,9	−439,0	42,80
$LiNO_3$(s)	−483,1	−381,1	90,0
Magnesio			
Mg(s)	0	0	32,68
Mg^{2+}(aq)	−466,9	−454,8	−138,1
$MgCl_2$(s)	−641,3	−591,8	89,62
$MgCO_3$(s)	−1096	−1012	65,7
MgF_2(s)	−1123	−1070	57,24
MgO(s)	−601,7	−569,4	26,94
$Mg(OH)_2$(s)	−924,5	−833,5	63,18
MgS(s)	−346,0	−341,8	50,33
$MgSO_4$(s)	−1285	−1171	91,6
Manganeso			
Mn(s)	0	0	32,01
Mn^{2+}(aq)	−220,8	−228,1	−73,6
MnO_2(s)	−520,0	−465,1	53,05
MnO_4^-(aq)	−541,4	−447,2	191,2
Mercurio			
Hg(g)	61,32	31,82	175,0
Hg(l)	0	0	76,02
HgO(s)	−90,83	−58,54	70,29
Nitrógeno			
N(g)	472,7	455,6	153,3
N_2(g)	0	0	191,6
NF_3(g)	−124,7	−83,2	260,7
NH_3(g)	−46,11	−16,45	192,5
NH_3(aq)	−80,29	−26,50	111,3
NH_4^+(aq)	−132,5	−79,31	113,4
NH_4Br(s)	−270,8	−175,2	113
NH_4Cl(s)	−314,4	−202,9	94,6
NH_4F(s)	−464,0	−348,7	71,96

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
Hierro			
Fe(s)	0	0	27,28
Fe^{2+}(aq)	−89,1	−78,90	−137,7
Fe^{3+}(aq)	−48,5	−4,7	−315,9
$FeCO_3$(s)	−740,6	−666,7	92,9
$FeCl_3$(s)	−399,5	−334,0	142,3
FeO(s)	−272,0	—	—
Fe_2O_3(s)	−824,2	−742,2	87,40
Fe_3O_4(s)	−1118	−1015	146,4
$Fe(OH)_3$(s)	−823,0	−696,5	106,7
Iodo			
I(g)	106,8	70,25	180,8
I^-(aq)	−55,19	−51,57	111,3
I_2(g)	62,44	19,33	260,7
I_2(s)	0	0	116,1
IBr(g)	40,84	3,69	258,8
ICl(g)	17,78	−5,46	247,6
ICl(l)	−23,89	−13,58	135,1
Litio			
Li(g)	159,4	126,7	138,8
Li(s)	0	0	29,12
Li^+(aq)	−278,5	−293,3	13,4
LiCl(s)	−408,6	−384,4	59,33
LiOH(s)	−484,9	−439,0	42,80
$LiNO_3$(s)	−483,1	−381,1	90,0
Magnesio			
Mg(s)	0	0	32,68
Mg^{2+}(aq)	−466,9	−454,8	−138,1
$MgCl_2$(s)	−641,3	−591,8	89,62
$MgCO_3$(s)	−1096	−1012	65,7
MgF_2(s)	−1123	−1070	57,24
MgO(s)	−601,7	−569,4	26,94
$Mg(OH)_2$(s)	−924,5	−833,5	63,18
MgS(s)	−346,0	−341,8	50,33
$MgSO_4$(s)	−1285	−1171	91,6
Manganeso			
Mn(s)	0	0	32,01
Mn^{2+}(aq)	−220,8	−228,1	−73,6
MnO_2(s)	−520,0	−465,1	53,05
MnO_4^-(aq)	−541,4	−447,2	191,2
Mercurio			
Hg(g)	61,32	31,82	175,0
Hg(l)	0	0	76,02
HgO(s)	−90,83	−58,54	70,29
Nitrógeno			
N(g)	472,7	455,6	153,3
N_2(g)	0	0	191,6
NF_3(g)	−124,7	−83,2	260,7
NH_3(g)	−46,11	−16,45	192,5
NH_3(aq)	−80,29	−26,50	111,3
NH_4^+(aq)	−132,5	−79,31	113,4
NH_4Br(s)	−270,8	−175,2	113
NH_4Cl(s)	−314,4	−202,9	94,6
NH_4F(s)	−464,0	−348,7	71,96

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
$NH_4HCO_3(s)$	−849,4	−665,9	120,9
$NH_4I(s)$	−201,4	−112,5	117
$NH_4NO_3(s)$	−365,6	−183,9	151,1
$NH_4NO_3(aq)$	−339,9	−190,6	259,8
$(NH_4)_2SO_4(s)$	−1181	−901,7	220,1
$N_2H_4(g)$	95,40	159,4	238,5
$N_2H_4(l)$	50,63	149,3	121,2
$NO(g)$	90,25	86,55	210,8
$N_2O(g)$	82,05	104,2	219,9
$NO_2(g)$	33,18	51,31	240,1
$N_2O_4(g)$	9,16	97,89	304,3
$N_2O_4(l)$	−19,50	97,54	209,2
$N_2O_5(g)$	11,3	115,1	355,7
$NO_3^-(aq)$	−205,0	−108,7	146,4
$NOBr(g)$	82,17	82,42	273,7
$NOCl(g)$	51,71	66,08	261,7
Oxígeno			
$O(g)$	249,2	231,7	161,1
$O_2(g)$	0	0	205,1
$O_3(g)$	142,7	163,2	238,9
$OH^-(aq)$	−230,0	−157,2	−10,75
$OF_2(g)$	24,7	41,9	247,4
Plata			
$Ag(s)$	0	0	42,55
$Ag^+(aq)$	105,6	77,11	72,68
$AgBr(s)$	−100,4	−96,90	107,1
$AgCl(s)$	−127,1	−109,8	96,2
$AgI(s)$	−61,84	−66,19	115,5
$AgNO_3(s)$	−124,4	−33,41	140,9
$Ag_2O(s)$	−31,05	−11,20	121,3
$Ag_2SO_4(s)$	−715,9	−618,4	200,4
Plomo			
$Pb(s)$	0	0	64,81
$Pb^{2+}(aq)$	−1,7	−24,43	10,5
$PbI_2(s)$	−175,5	−173,6	174,9
$PbO_2(s)$	−277,4	−217,3	68,6
$PbSO_4(s)$	−919,9	−813,1	148,6
Potasio			
$K(g)$	89,24	60,59	160,3
$K(s)$	0	0	64,18
$K^+(aq)$	−252,4	−283,3	102,5
$KBr(s)$	−393,8	−380,7	95,90
$KCN(s)$	−113,0	−101,9	128,5
$KCl(s)$	−436,7	−409,1	82,59
$KClO_3(s)$	−397,7	−296,3	143,1
$KClO_4(s)$	−432,8	−303,1	151,0
$KF(s)$	−567,3	−537,8	66,57
$KI(s)$	−327,9	−324,9	106,3
$KNO_3(s)$	−494,6	−394,9	133,1
$KOH(s)$	−424,8	−379,1	78,9
$KOH(aq)$	−482,4	−440,5	91,6
$K_2SO_4(s)$	−1438	−1321	175,6
Silicio			
$Si(s)$	0	0	18,83
$SiH_4(g)$	34,3	56,9	204,6

Sustancias inorgánicas

	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1}K^{-1}
Si_2H_6(g)	80,3	127,3	272,7
SiO_2(cuarzo)	−910,9	−856,6	41,84
Sodio			
Na(g)	107,3	76,76	153,7
Na(s)	0	0	51,21
Na^+(aq)	−240,1	−261,9	59,0
Na_2(g)	142,1	103,9	230,2
NaBr(s)	−361,1	−349,0	86,82
Na_2CO_3(s)	−1131	−1044	135,0
$NaHCO_3$(s)	−950,8	−851,0	101,7
NaCl(s)	−411,2	−384,1	72,13
NaCl(aq)	−407,3	−393,1	115,5
$NaClO_3$(s)	−365,8	−262,3	123,4
$NaClO_4$(s)	−383,3	−254,9	142,3
NaF(s)	−573,6	−543,5	51,46
NaH(s)	−56,28	−33,46	40,02
NaI(s)	−287,8	−286,1	98,53
$NaNO_3$(s)	−467,9	−367,0	116,5
$NaNO_3$(aq)	−447,5	−373,2	205,4
Na_2O_2(s)	−510,9	−447,7	95,0
NaOH(s)	−425,6	−379,5	64,46
NaOH(aq)	−470,1	−419,2	48,1
NaH_2PO_4(s)	−1537	−1386	127,5
Na_2HPO_4(s)	−1748	−1608	150,5
Na_3PO_4(s)	−1917	−1789	173,8
$NaHSO_4$(s)	−1126	−992,8	113,0
Na_2SO_4(s)	−1387	−1270	149,6
Na_2SO_4(aq)	−1390,	−1268	138,1
$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$(s)	−4327	−3647	592,0
$Na_2S_2O_3$(s)	−1123	−1028	155
Titanio			
Ti(s)	0	0	30,63
$TiCl_4$(g)	−763,2	−726,7	354,9
$TiCl_4$(l)	−804,2	−737,2	252,3
TiO_2(s)	−944,7	−889,5	50,33
Uranio			
U(s)	0	0	50,21
UF_6(g)	−2147	−2064	377,9
UF_6(s)	−2197	−2069	227,6
UO_2(s)	−1085	−1032	77,03

Sustancias orgánicas

	Nombre	ΔH_f°, kJ mol^{-1}	ΔG_f°, kJ mol^{-1}	S°, J mol^{-1} K^{-1}
CH_4(g)	Metano(g)	−74,81	−50,72	186,3
C_2H_2(g)	Acetileno(g)	226,7	209,2	200,9
C_2H_4(g)	Etileno(g)	52,26	68,15	219,6
C_2H_6(g)	Etano(g)	−84,68	−32,82	229,6
C_3H_8(g)	Propano(g)	−103,8	−23,3	270,3
C_4H_{10}(g)	Butano(g)	−125,6	−17,1	310,2
C_6H_6(g)	Benceno(g)	82,6	129,8	269,3
C_6H_6(l)	Benceno(l)	49,0	124,5	173,4
C_6H_{12}(g)	Ciclohexano(g)	−123,4	32,0	298,4
C_6H_{12}(l)	Ciclohexano(l)	−156,4	26,9	204,4
$C_{10}H_8$(g)	Naftaleno(g)	150,6	224,2	333,2
$C_{10}H_8$(s)	Naftaleno(s)	77,9	201,7	167,5
CH_2O(g)	Formaldehído(g)	−108,6	−102,5	218,8
CH_3CHO(g)	Acetaldehído(g)	−166,2	−128,9	250,3
CH_3CHO(l)	Acetaldehído(l)	−192,3	−128,1	160,2
CH_3OH(g)	Metanol(g)	−200,7	−162,0	239,8
CH_3OH(l)	Metanol(l)	−238,7	−166,3	126,8
CH_3CH_2OH(g)	Etanol(g)	−235,1	−168,5	282,7
CH_3CH_2OH(l)	Etanol(l)	−277,7	−174,8	160,7
C_6H_5OH(s)	Fenol(s)	−165,1	−50,4	144,0
$(CH_3)_2CO$(g)	Acetona(g)	−216,6	−153,0	295,0
$(CH_3)_2CO$(l)	Acetona(l)	−247,6	−155,6	200,5
CH_3COOH(g)	Ácido acético(g)	−432,3	−374,0	282,5
CH_3COOH(l)	Ácido acético(l)	−484,5	−389,9	159,8
CH_3COOH(aq)	Ácido acético(aq)	−485,8	−396,5	178,7
C_6H_5COOH(s)	Ácido benzoico(s)	−385,2	−245,3	167,6
CH_3NH_2(g)	Metilamina(g)	−22,97	32,16	243,4
$C_6H_5NH_2$(g)	Anilina(g)	86,86	166,8	319,3
$C_6H_5NH_2$(l)	Anilina(l)	31,6	149,2	191,3

TABLA D.3 Constantes de equilibrio

A. Constantes de ionización de ácidos débiles a 25 °C

Nombre del ácido	Fórmula	K_a	Nombre del ácido	Fórmula	K_a
acético	$HC_2H_3O_2$	$1,8 \times 10^{-5}$	hiponitroso	$HON{=}NOH$	$8,9 \times 10^{-8}$
acrílico	$HC_3H_3O_2$	$5,5 \times 10^{-5}$		$HON{=}NO^-$	4×10^{-12}
arsénico	H_3AsO_4	$6,0 \times 10^{-3}$	yódico	HIO_3	$1,6 \times 10^{-1}$
	$H_2AsO_4^-$	$1,0 \times 10^{-7}$	yodoacético	$HC_2H_2IO_2$	$6,7 \times 10^{-4}$
	$HAsO_4^{2-}$	$3,2 \times 10^{-12}$	malónico	$H_2C_3H_2O_4$	$1,5 \times 10^{-3}$
arsenioso	H_3AsO_3	$6,6 \times 10^{-10}$		$HC_3H_2O_4^-$	$2,0 \times 10^{-6}$
benzoico	$HC_7H_5O_2$	$6,3 \times 10^{-5}$	nitroso	HNO_2	$7,2 \times 10^{-4}$
bromoacético	$HC_2H_2BrO_2$	$1,3 \times 10^{-3}$	oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,4 \times 10^{-2}$
butírico	$HC_4H_7O_2$	$1,5 \times 10^{-5}$		$HC_2O_4^-$	$5,3 \times 10^{-5}$
carbónico	H_2CO_3	$4,4 \times 10^{-7}$	fenol	HOC_6H_5	$1,0 \times 10^{-10}$
	HCO_3^-	$4,7 \times 10^{-11}$	fenilacético	$HC_8H_7O_2$	$4,9 \times 10^{-5}$
cloroacético	$HC_2H_2ClO_2$	$1,4 \times 10^{-3}$	fosfórico	H_3PO_4	$7,1 \times 10^{-3}$
cloroso	$HClO_2$	$1,1 \times 10^{-2}$		$H_2PO_4^-$	$6,3 \times 10^{-8}$
cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$		HPO_4^{2-}	$4,2 \times 10^{-13}$
	$H_2C_6H_5O_7^-$	$1,7 \times 10^{-5}$	fosforoso	H_3PO_3	$3,7 \times 10^{-2}$
	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$4,0 \times 10^{-7}$		$H_2PO_3^-$	$2,1 \times 10^{-7}$
ciánico	$HOCN$	$3,5 \times 10^{-4}$	propiónico	$HC_3H_5O_2$	$1,3 \times 10^{-5}$
dicloroacético	$HC_2HCl_2O_2$	$5,5 \times 10^{-2}$	pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	$3,0 \times 10^{-2}$
fluoroacético	$HC_2H_2FO_2$	$2,6 \times 10^{-3}$		$H_3P_2O_7^-$	$4,4 \times 10^{-3}$
fórmico	$HCHO_2$	$1,8 \times 10^{-4}$		$H_2P_2O_7^{2-}$	$2,5 \times 10^{-7}$
hidrazoico	HN_3	$1,9 \times 10^{-5}$		$HP_2O_7^{3-}$	$5,6 \times 10^{-10}$
cianhídrico	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$	selénico	H_2SeO_4	ácido fuerte
fluorhídrico	HF	$6,6 \times 10^{-4}$		$HSeO_4^-$	$2,2 \times 10^{-2}$
peróxido de hidrógeno	H_2O_2	$2,2 \times 10^{-12}$	selenioso	H_2SeO_3	$2,3 \times 10^{-3}$
selenhídrico	H_2Se	$1,3 \times 10^{-4}$		$HSeO_3^-$	$5,4 \times 10^{-9}$
	HSe^-	1×10^{-11}	succínico	$H_2C_4H_4O_4$	$6,2 \times 10^{-5}$
sulfhídrico	H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$		$HC_4H_4O_4^-$	$2,3 \times 10^{-6}$
	HS^-	1×10^{-19}	sulfúrico	H_2SO_4	ácido fuerte
telurhídrico	H_2Te	$2,3 \times 10^{-3}$		HSO_4^-	$1,1 \times 10^{-2}$
	HTe^-	$1,6 \times 10^{-11}$	sulfuroso	H_2SO_3	$1,3 \times 10^{-2}$
hipobromoso	$HOBr$	$2,5 \times 10^{-9}$		HSO_3^-	$6,2 \times 10^{-8}$
hipocloroso	$HOCl$	$2,9 \times 10^{-8}$	tiofenol	HSC_6H_5	$3,2 \times 10^{-7}$
hipoyodoso	HOI	$2,3 \times 10^{-11}$	tricloroacético	$HC_2Cl_3O_2$	$3,0 \times 10^{-1}$

B. Constantes de ionización de bases débiles a 25 °C

Nombre de la base	Fórmula	K_b	Nombre de la base	Fórmula	K_b
amoníaco	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	isoquinoleína	C_9H_7N	$2,5 \times 10^{-9}$
anilina	$C_6H_5NH_2$	$7,4 \times 10^{-10}$	metilamina	CH_3NH_2	$4,2 \times 10^{-4}$
codeína	$C_{18}H_{21}O_3N$	$8,9 \times 10^{-7}$	morfina	$C_{17}H_{19}O_3N$	$7,4 \times 10^{-7}$
dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	$6,9 \times 10^{-4}$	piperidina	$C_5H_{11}N$	$1,3 \times 10^{-3}$
dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	$5,9 \times 10^{-4}$	piridina	C_5H_5N	$1,5 \times 10^{-9}$
etilamina	$C_2H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-4}$	quinoleína	C_9H_7N	$6,3 \times 10^{-10}$
hidracina	NH_2NH_2	$8,5 \times 10^{-7}$	trietanolamina	$C_6H_{15}O_3N$	$5,8 \times 10^{-7}$
	$NH_2NH_3^+$	$8,9 \times 10^{-16}$	trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	$5,2 \times 10^{-4}$
hidroxilamina	NH_2OH	$9,1 \times 10^{-9}$	trimetilamina	$(CH_3)_3N$	$6,3 \times 10^{-5}$

C. Constantes de productos de solubilidad[a]

Nombre del soluto	Fórmula	K_{sp}	Nombre del soluto	Fórmula	K_{sp}
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$	$1,3 \times 10^{-33}$	Hidróxido de plomo(II)	$Pb(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-15}$
Fosfato de aluminio	$AlPO_4$	$6,3 \times 10^{-19}$	Ioduro de plomo(II)	PbI_2	$7,1 \times 10^{-9}$
Carbonato de bario	$BaCO_3$	$5,1 \times 10^{-9}$	Sulfato de plomo(II)	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
Cromato de bario	$BaCrO_4$	$1,2 \times 10^{-10}$	Sulfuro de plomo(II)[b]	PbS	3×10^{-28}
Fluoruro de bario	BaF_2	$1,0 \times 10^{-6}$	Carbonato de litio	Li_2CO_3	$2,5 \times 10^{-2}$
Hidróxido de bario	$Ba(OH)_2$	5×10^{-3}	Fluoruro de litio	LiF	$3,8 \times 10^{-3}$
Sulfato de bario	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	Fosfato de litio	Li_3PO_4	$3,2 \times 10^{-9}$
Sulfito de bario	$BaSO_3$	8×10^{-7}	Fosfato de amonio y magnesio	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-13}$
Tiosulfato de bario	BaS_2O_3	$1,6 \times 10^{-5}$			
Cloruro de bismutilo	$BiOCl$	$1,8 \times 10^{-31}$	Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	$3,5 \times 10^{-8}$
Hidróxido de bismutilo	$BiOOH$	4×10^{-10}	Fluouro de magnesio	MgF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	$5,2 \times 10^{-12}$	Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	$1,8 \times 10^{-11}$
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-14}$	Fosfato de magnesio	$Mg_3(PO_4)_2$	1×10^{-25}
Sulfuro de cadmio[b]	CdS	8×10^{-28}	Carbonato de manganeso(II)	$MnCO_3$	$1,8 \times 10^{-11}$
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	$2,8 \times 10^{-9}$	Hidróxido de manganeso(II)	$Mn(OH)_2$	$1,9 \times 10^{-13}$
Cromato de calcio	$CaCrO_4$	$7,1 \times 10^{-4}$	Sulfuro de manganeso(II)[b]	MnS	3×10^{-14}
Fluoruro de calcio	CaF_2	$5,3 \times 10^{-9}$	Bromuro de mercurio(I)	Hg_2Br_2	$5,6 \times 10^{-23}$
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$	Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$
Hidrógenofosfato de calcio	$CaHPO_4$	1×10^{-7}	Ioduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	$4,5 \times 10^{-29}$
			Sulfuro de mercurio(II)[b]	HgS	2×10^{-53}
Oxalato de calcio	CaC_2O_4	4×10^{-9}	Carbonato de níquel(II)	$NiCO_3$	$6,6 \times 10^{-9}$
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0 \times 10^{-29}$	Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-15}$
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	$9,1 \times 10^{-6}$	Fluoruro de escandio	ScF_3	$4,2 \times 10^{-18}$
Sulfito de calcio	$CaSO_3$	$6,8 \times 10^{-8}$	Hidróxido de escandio	$Sc(OH)_3$	$8,0 \times 10^{-31}$
Hidróxido de cromo(II)	$Cr(OH)_2$	2×10^{-16}	Arseniato de plata	Ag_3AsO_4	$1,0 \times 10^{-22}$
Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-31}$	Azida de plata	AgN_3	$2,8 \times 10^{-9}$
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	$1,4 \times 10^{-13}$	Bromuro de plata	$AgBr$	$5,0 \times 10^{-13}$
			Carbonato de plata	Ag_2CO_3	$8,5 \times 10^{-12}$
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-15}$	Cloruro de plata	$AgCl$	$1,8 \times 10^{-10}$
Hidróxido de cobalto(III)	$Co(OH)_3$	$1,6 \times 10^{-44}$	Cromato de plata	Ag_2CrO_4	$1,1 \times 10^{-12}$
Cloruro de cobre(I)	$CuCl$	$1,2 \times 10^{-6}$	Cianuro de plata	$AgCN$	$1,2 \times 10^{-16}$
Cianuro de cobre(I)	$CuCN$	$3,2 \times 10^{-20}$	Iodato de plata	$AgIO_3$	$3,0 \times 10^{-8}$
Ioduro de cobre(I)	CuI	$1,1 \times 10^{-12}$	Ioduro de plata	AgI	$8,5 \times 10^{-17}$
Arseniato de cobre(II)	$Cu_3(AsO_4)_2$	$7,6 \times 10^{-36}$	Nitrito de plata	$AgNO_2$	$6,0 \times 10^{-4}$
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	$1,4 \times 10^{-10}$	Sulfato de plata	Ag_2SO_4	$1,4 \times 10^{-5}$
Cromato de cobre(II)	$CuCrO_4$	$3,6 \times 10^{-6}$	Sulfuro de plata[b]	Ag_2S	6×10^{-51}
Ferrocianuro de cobre(II)	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$1,3 \times 10^{-16}$	Sulfito de plata	Ag_2SO_3	$1,5 \times 10^{-14}$
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$2,2 \times 10^{-20}$	Tiocianato de plata	$AgSCN$	$1,0 \times 10^{-12}$
Sulfuro de cobre(II)[b]	CuS	6×10^{-37}	Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de hierro(II)	$FeCO_3$	$3,2 \times 10^{-11}$	Cromato de estroncio	$SrCrO_4$	$2,2 \times 10^{-5}$
Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	$8,0 \times 10^{-16}$	Fluoruro de estroncio	SrF_2	$2,5 \times 10^{-9}$
Sulfuro de hierro(II)[b]	FeS	6×10^{-19}	Sulfato de estroncio	$SrSO_4$	$3,2 \times 10^{-7}$
Arseniato de hierro(III)	$FeAsO_4$	$5,7 \times 10^{-21}$	Bromuro de talio(I)	$TlBr$	$3,4 \times 10^{-6}$
Ferrocianuro de hierro(III)	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3,3 \times 10^{-41}$	Cloruro de talio(I)	$TlCl$	$1,7 \times 10^{-4}$
Hidróxido de hierro(III)	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}	Ioduro de talio(I)	TlI	$6,5 \times 10^{-8}$
Fosfato de hierro(III)	$FePO_4$	$1,3 \times 10^{-22}$	Hidróxido de talio(III)	$Tl(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-46}$
Arseniato de plomo(II)	$Pb_3(AsO_4)_2$	$4,0 \times 10^{-36}$	Hidróxido de estaño(II)	$Sn(OH)_2$	$1,4 \times 10^{-28}$
Azida de plomo(II)	$Pb(N_3)_2$	$2,5 \times 10^{-9}$	Sulfuro de estaño(II)[b]	SnS	1×10^{-26}
Bromuro de plomo(II)	$PbBr_2$	$4,0 \times 10^{-5}$	Carbonato de zinc	$ZnCO_3$	$1,4 \times 10^{-11}$
Carbonato de plomo(II)	$PbCO_3$	$7,4 \times 10^{-14}$	Hidróxido de zinc	$Zn(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-17}$
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$	Oxalato de zinc	ZnC_2O_4	$2,7 \times 10^{-8}$
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4$	$2,8 \times 10^{-13}$	Fosfato de zinc	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,0 \times 10^{-33}$
Fluoruro de plomo(II)	PbF_2	$2,7 \times 10^{-8}$	Sulfuro de zinc[b]	ZnS	2×10^{-25}

[a] Los datos son a temperaturas próximas a la ambiente, entre 18 y 25 °C.
[b] Para un equilibrio de solubilidad del tipo $MS(s) + H_2O \longleftrightarrow M^{2+}(aq) + HS^-(aq) + OH^-(aq)$.

D. Constantes de formación de iones complejos[c,d]

Fórmula	K_f	Fórmula	K_f	Fórmula	K_f
$[Ag(CN)_2]^-$	$5,6 \times 10^{18}$	$[Co(ox)_3]^{3-}$	10^{20}	$[HgI_4]^{2-}$	$6,8 \times 10^{29}$
$[Ag(EDTA)]^{3-}$	$2,1 \times 10^{7}$	$[Cr(EDTA)]^-$	10^{23}	$[Hg(ox)_2]^{2-}$	$9,5 \times 10^{6}$
$[Ag(en)_2]^+$	$5,0 \times 10^{7}$	$[Cr(OH)_4]^-$	8×10^{29}	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	2×10^{31}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^{7}$	$[CuCl_3]^{2-}$	5×10^{5}	$[Ni(EDTA)]^{2-}$	$3,6 \times 10^{18}$
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	$1,2 \times 10^{10}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$2,0 \times 10^{30}$	$[Ni(en)_3]^{2+}$	$2,1 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1,7 \times 10^{13}$	$[Cu(EDTA)]^{2-}$	5×10^{18}	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5,5 \times 10^{8}$
$[Al(EDTA)]^-$	$1,3 \times 10^{16}$	$[Cu(en)_2]^{2+}$	1×10^{20}	$[Ni(ox)_3]^{4-}$	3×10^{8}
$[Al(OH)_4]^-$	$1,1 \times 10^{33}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1,1 \times 10^{13}$	$[PbCl_3]^-$	$2,4 \times 10^{1}$
$[Al(ox)_3]^{3-}$	2×10^{16}	$[Cu(ox)_2]^{2-}$	3×10^{8}	$[Pb(EDTA)]^{2-}$	2×10^{18}
$[CdCl_4]^{2-}$	$6,3 \times 10^{2}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{37}	$[PbI_4]^{2-}$	$3,0 \times 10^{4}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$6,0 \times 10^{18}$	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	$2,1 \times 10^{14}$	$[Pb(OH)_3]^-$	$3,8 \times 10^{14}$
$[Cd(en)_3]^{2+}$	$1,2 \times 10^{12}$	$[Fe(en)_3]^{2+}$	$5,0 \times 10^{9}$	$[Pb(ox)_2]^{2-}$	$3,5 \times 10^{6}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$1,3 \times 10^{7}$	$[Fe(ox)_3]^{4-}$	$1,7 \times 10^{5}$	$[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$	$2,2 \times 10^{6}$
$[Co(EDTA)]^{2-}$	$2,0 \times 10^{16}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{42}	$[PtCl_4]^{2-}$	1×10^{16}
$[Co(en)_3]^{2+}$	$8,7 \times 10^{13}$	$[Fe(EDTA)]^-$	$1,7 \times 10^{24}$	$[Pt(NH_3)_6]^{2+}$	2×10^{35}
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1,3 \times 10^{5}$	$[Fe(ox)_3]^{3-}$	2×10^{20}	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[Co(ox)_3]^{4-}$	5×10^{9}	$[Fe(SCN)]^{2+}$	$8,9 \times 10^{2}$	$[Zn(EDTA)]^{2-}$	3×10^{16}
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^{3}$	$[HgCl_4]^{2-}$	$1,2 \times 10^{15}$	$[Zn(en)_3]^{2+}$	$1,3 \times 10^{14}$
$[Co(EDTA)]^-$	10^{36}	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	3×10^{41}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4,1 \times 10^{8}$
$[Co(en)_3]^{3+}$	$4,9 \times 10^{48}$	$[Hg(EDTA)]^{2-}$	$6,3 \times 10^{21}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$4,6 \times 10^{17}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4,5 \times 10^{33}$	$[Hg(en)_2]^{2+}$	2×10^{23}	$[Zn(ox)_3]^{4-}$	$1,4 \times 10^{8}$

[c] Los ligandos que aparecen en esta tabla son monodentados: Cl^-, CN^-, I^-, NH_3, OH^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$; bidentados: etilendiamina (en) ion oxalato(ox); tetradentados: ion etilendiaminotetraacetato, $EDTA^{4-}$.

[d] Los valores de K_f son constantes de formación globales (*véase* la Sección 25.8).

TABLA D.4 Potenciales estándar de electrodo (reducción) a 25 °C

Semirreacción de reducción	$E°$, V
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2,866
$OF_2(g) + 2\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow H_2O(l) + 2\,F^-(aq)$	+2,1
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2,075
$S_2O_8{}^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4{}^{2-}(aq)$	+2,01
$Ag^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag^+(aq)$	+1,98
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,763
$MnO_4{}^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$	+1,70
$PbO_2(s) + SO_4{}^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	+1,69
$Au^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s)$	+1,52
$MnO_4{}^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1,51
$2\,BrO_3{}^-(aq) + 12\,H^+(aq) + 10\,e^- \longrightarrow Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$	+1,478
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,455
$ClO_3{}^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 3\,H_2O(l)$	+1,450
$Au^{3+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Au^+(aq)$	+1,36
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1,358
$Cr_2O_7{}^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1,33
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1,23
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1,229
$2\,IO_3{}^-(aq) + 12\,H^+(aq) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	+1,20
$ClO_4{}^-(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow ClO_3{}^-(aq) + H_2O(l)$	+1,189
$ClO_3{}^-(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow ClO_2(g) + H_2O(l)$	+1,175
$NO_2(g) + H^+(aq) + e^- \longrightarrow HNO_2(aq)$	+1,07
$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1,065
$NO_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	+1,03
$[AuCl_4]^-(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) + 4\,Cl^-(aq)$	+1,002
$VO_2{}^+(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	+1,000
$NO_3{}^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0,956
$Cu^{2+}(aq) + I^-(aq) + e^- \longrightarrow CuI(s)$	+0,86
$Hg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l)$	+0,854
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0,800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0,771
$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0,695
$2\,HgCl_2(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2\,Cl^-(aq)$	+0,63
$MnO_4{}^-(aq) + e^- \longrightarrow MnO_4{}^{2-}(aq)$	+0,56
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0,535
$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,520
$H_2SO_3(aq) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow S(s) + 3\,H_2O(l)$	+0,449
$C_2N_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,HCN(aq)$	+0,37
$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	+0,361
$VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow V^{3+}(aq) + H_2O(l)$	+0,337
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0,340
$PbO_2(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow PbO(s) + H_2O(l)$	+0,28
$Hg_2Cl_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cl^-(aq)$	+0,2676
$HAsO_2(aq) + 3\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow As(s) + 2\,H_2O(l)$	+0,240
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0,2223
$SO_4{}^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) + SO_2(g)$	+0,17
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0,159
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0,154
$S(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0,144
$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(aq)$	+0,071
$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0,125
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0,137
$AgI(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + I^-(aq)$	−0,152

Semirreacción de reducción	$E°$, V
$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq)$	−0,255
$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0,257
$H_3PO_4(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_3PO_3(aq) + H_2O(l)$	−0,276
$Co^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Co(s)$	−0,277
$In^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow In(s)$	−0,338
$PbSO_4(s) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0,356
$Cd^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0,403
$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	−0,424
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0,440
$2CO_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2C_2O_4(aq)$	−0,49
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0,763
$Cr^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0,90
$Mn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1,18
$Ti^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ti(s)$	−1,63
$U^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow U(s)$	−1,66
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1,676
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2,356
$La^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow La(s)$	−2,38
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2,713
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2,84
$Sr^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2,89
$Ba^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2,92
$Cs^+(aq) + e^- \longrightarrow Cs(s)$	−2,923
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2,924
$Rb^+(aq) + e^- \longrightarrow Rb(s)$	−2,924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3,040
Medio básico	
$O_3(g) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	+1,246
$ClO^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	+0,890
$H_2O_2(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,OH^-(aq)$	+0,88
$BrO^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Br^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	+0,766
$ClO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(aq) + 6\,OH^-(aq)$	+0,622
$2\,AgO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Ag_2O(s) + 2\,OH^-(aq)$	+0,604
$MnO_4^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(aq)$	+0,60
$BrO_3^-(aq) + 3\,H_2O(l) + 6\,e^- \longrightarrow Br^-(aq) + 6\,OH^-(aq)$	+0,584
$2\,BrO^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Br_2(l) + 4\,OH^-(aq)$	+0,455
$2\,IO^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 4\,OH^-(aq)$	+0,42
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$	+0,401
$Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + 2\,OH^-(aq)$	+0,342
$Co(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Co(OH)_2(s) + OH^-(aq)$	+0,17
$2\,MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq)$	+0,118
$NO_3^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow NO_2^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	+0,01
$CrO_4^{2-}(aq) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\,OH^-(aq)$	−0,11
$HPbO_2^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + 3\,OH^-(aq)$	−0,54
$HCHO(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow CH_3OH(aq) + 2\,OH^-(aq)$	−0,59
$SO_3^{2-}(aq) + 3\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow S(s) + 6\,OH^-(aq)$	−0,66
$AsO_4^{3-}(aq) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow AsO_2^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$	−0,67
$AsO_2^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow As(s) + 4\,OH^-(aq)$	−0,68
$Cd(OH)_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s) + 2\,OH^-(aq)$	−0,824
$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$	−0,828
$OCN^-(aq) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow CN^-(aq) + 2\,OH^-(aq)$	−0,97
$As(s) + 3\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow AsH_3(g) + 3\,OH^-(aq)$	−1,21
$Zn(OH)_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) + 2\,OH^-(aq)$	−1,246
$Sb(s) + 3\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow SbH_3(g) + 3\,OH^-(aq)$	−1,338
$Al(OH)_4^-(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s) + 4\,OH^-(aq)$	−2,310
$Mg(OH)_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s) + 2\,OH^-(aq)$	−2,687

Apéndice

E Glosario

α-Aminoácido, es un ácido carboxílico que tiene un grupo amino ($-NH_2$) unido al átomo de carbono adyacente al **grupo carboxilo** ($-COOH$).

Abundancias porcentuales en la naturaleza, son las proporciones relativas expresadas como porcentaje, en número, en que se encuentran los isótopos de un elemento en la naturaleza.

Aceites, son triglicéridos en los que predominan como componentes los ácidos grasos no saturados.

Aceptor de protones, es una base en la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry.

Acero, es un término utilizado para describir las aleaciones de hierro que contienen de 0 a 1,5% C junto con otros elementos clave como V, Cr, Mn, Ni, W y Mo.

Acetilo (*véase* **acilo**).

Ácido, es (1) un compuesto que contiene hidrógeno capaz de producir iones hidrógeno, H^+ (teoría de Arrhenius); (2) un dador de protones (teoría de Brønsted-Lowry); (3) un átomo, ion o molécula que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente (teoría de Lewis).

Ácido carboxílico, es un compuesto orgánico que tiene uno o más grupos carboxilo unidos a una estructura hidrocarbonada de cadena o anillo.

Ácido conjugado, se forma cuando una base de Brønsted-Lowry gana un protón. Cada base tiene un ácido conjugado.

Ácido de Lewis (*véase* **ácido**).

Ácido débil, es un ácido que está sólo parcialmente ionizado en disolución acuosa, según una reacción reversible.

Ácido desoxirribonucleico (DNA), es la sustancia que constituye los genes de los cromosomas en los núcleos de las células.

Ácido fuerte, es un ácido que está completamente ionizado en disolución acuosa.

Ácido poliprótico, es un ácido capaz de perder más de un protón por molécula en las reacciones ácido-base. Los protones se pierden en etapas sucesivas, perdiéndose más fácilmente el primer protón.

Ácido ribonucleico (ARN), ácido implicado en la síntesis de proteínas a través de sus formas **ARN mensajero (mARN)** y **ARN de transferencia (tARN).**

Ácidos nucleicos, componentes de la célula formados por bases púricas y pirimidínicas, azúcares pentosas y ácido fosfórico.

Actínidos, son una serie de elementos radiactivos (Z = 90-103) que se caracterizan por tener parcialmente llenos los orbitales 5*f* de sus átomos.

ADP (*véase* **difosfato de adenosina**).

Adsorción, se refiere a la unión de iones o moléculas a la superficie de un material.

Aducto, es un compuesto formado por la unión de dos moléculas más sencillas a través de un enlace covalente coordinado, como el aducto de $AlCl_3$ y $(C_2H_5)_2O$ representado en la Sección 22.4.

Afinidad electrónica, es la variación de energía asociada con la ganancia de un electrón por un átomo neutro gaseoso.

Afino (purificación) (*véase* **metalurgia extractiva**).

Agente oxidante (oxidante), hace posible un proceso de oxidación al *reducirse*.

Agente quelante, es un ligando polidentado. Se une al átomo central de un ion complejo simultáneamente en dos o más posiciones de la esfera de coordinación.

Agente reductor (reductor), hace posible un proceso de reducción al *oxidarse*.

Agua de dureza permanente (*véase* **agua dura**).

Agua de dureza temporal (*véase* **agua dura**).

Agua desionizada, es el agua en la que se ha eliminado la mayor parte de las impurezas de iones pasándola primero por una resina intercambiadora de cationes y después por otra de aniones.

Agua dura, contiene minerales disueltos en concentraciones apreciables. Si la dureza es debida principalmente al HCO_3^- y cationes asociados, se dice que el agua tiene **dureza temporal.** Si la dureza es debida a aniones diferentes al HCO_3^- (p. e. SO_4^{2-}), el agua tiene **dureza permanente.**

Alcanos, son moléculas de hidrocarburos que tienen solamente enlaces covalentes sencillos entre los átomos de carbono. La fórmula general de las estructuras en cadena de los alcanos es C_nH_{2n+2}.

Alcoholes, son compuestos que contienen el grupo funcional $-OH$ y tienen la fórmula general ROH.

Aldehídos, son compuestos que tienen la fórmula general

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H.$$

Aleación, es una mezcla de dos o más metales. Algunas aleaciones son disoluciones de sólidos, otras son mezclas heterogéneas y otras son compuestos intermetálicos.

Alicíclicos, son hidrocarburos cuyas moléculas tienen los esqueletos de átomos de carbono ordenados en anillos y se parecen más a los hidrocarburos alifáticos que a los aromáticos.

Alifáticos, son moléculas de hidrocarburos que tienen sus esqueletos de átomos de carbono ordenados en cadenas lineales o ramificadas.

Alotropía, se refiere a la existencia de un *elemento* en dos o más formas *moleculares* diferentes, como O_2 y O_3 o fósforo rojo y blanco.

Alquenos, son hidrocarburos que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono en sus moléculas. Los alquenos sencillos tienen la fórmula general C_nH_{2n}.

Alquilo, grupos alquilo, son moléculas de hidrocarburos alcanos que han perdido un átomo de hidrógeno. Por ejemplo, el grupo $-CH_3$ es el grupo **metilo**; $-CH_2CH_3$ es el grupo **etilo**. (*Véase* también la Tabla 27.1.)

Alquinos, son hidrocarburos que tienen uno o más enlaces triples carbono-carbono en sus moléculas. Los alquinos sencillos tienen la fórmula general C_nH_{2n-2}.

Alrededores, son la parte del universo con la que interacciona un sistema.

Alumbres, son sulfatos de fórmula general $M(I)M(III)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. M(I) es normalmente un metal alcalino o ion amonio, y M(III) es normalmente Al^{3+}, Fe^{3+} o Cr^{3+}.

Amalgamas, son aleaciones metálicas que contienen mercurio. Dependiendo de su composición, algunas son líquidas y otras son sólidas.

Amida, compuesto orgánico que se obtiene a partir de la sal de amonio de un ácido carboxílico y tiene la fórmula general

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

Amina, es una base orgánica que tiene la fórmula RNH_2 (primaria), R_2NH (secundaria) o R_3N (terciaria), dependiendo del número de átomos de hidrógeno de una molécula de NH_3 que se sustituyen por grupos R.

Análisis cualitativo de cationes, es un método de laboratorio, basado en una diversidad de conceptos de equilibrios en disolución, que permite establecer la presencia o ausencia en la muestra de determinados cationes.

Análisis cuantitativo, se refiere al análisis de sustancias o mezclas para determinar las *cantidades* de los distintos componentes en vez de determinar solamente su presencia o ausencia.

Anfoterismo, es el término utilizado para describir la capacidad de algunos óxidos e hidróxidos de actuar como ácidos o como bases.

Ángulo de enlace, es el ángulo entre dos enlaces covalentes. Es el ángulo entre las líneas hipotéticas que unen los núcleos de dos átomos con el núcleo de un tercer átomo unido covalentemente a ellos.

Anhídrido, es un término que significa "sin agua". Un anhídrido ácido es un óxido de un elemento que reacciona con el agua para formar un ácido, y un anhídrido básico para formar una base.

Anhídrido ácido, es un óxido que reacciona con agua para formar un ácido ternario como único producto.

Anhídrido básico, es un óxido que reacciona con agua para formar una base.

Anión, es un ion con carga negativa. Un anión emigra hacia el ánodo en una célula electroquímica.

Ánodo, es el electrodo en el que se produce la semirreacción de oxidación en una célula electroquímica.

Apantallamiento, es el efecto de pantalla que ejercen los electrones de capas internas, protegiendo parcialmente a los electrones de la capa externa de los efectos de la carga nuclear. Los electrones internos de hecho reducen en parte la carga nuclear. (*Véase* también **carga nuclear efectiva.**)

Aquiral, se dice de la molécula que tiene una estructura superponible a su imagen especular. (*Véase* también **quiral.**)

Aromático, los compuestos aromáticos son sustancias orgánicas cuyos esqueletos de átomos de carbono se ordenan en anillos hexagonales, basados en el benceno, C_6H_6.

Arrabio, es una forma impura del hierro (aproximadamente 95 por ciento de Fe y 3-4 por ciento de C, junto con cantidades pequeñas de Mn, Si y P), que se obtiene en un alto horno.

Asimétrico, es el término utilizado para describir un átomo de C unido a cuatro grupos sustituyentes diferentes. Una molécula que contiene este tipo de átomo de C es quiral.

Atmósfera, una atmósfera es la presión ejercida por una columna de mercurio de 760 mm de altura en condiciones cuidadosamente especificadas. **La atmósfera** es la mezcla de gases (nitrógeno, oxígeno, argón y trazas de otros) que se encuentra por encima de la corteza sólida y de los océanos de la Tierra.

Atmósfera estándar (atm), es la presión ejercida por una columna de mercurio de 760 mm de altura exactamente, cuando la densidad del mercurio es $13.5951\ g\ cm^{-3}$ y la aceleración de la gravedad es $g = 9.80665\ m\ s^{-2}$.

Átomo, es el bloque básico en la construcción de la materia. El número conocido actualmente de átomos diferentes es de 115. Un elemento químico está formado por un sólo tipo de átomos y un compuesto químico por dos o más tipos diferentes de átomos.

Átomo central en una estructura es un átomo que se encuentra enlazado a otros dos o más átomos.

Átomo terminal, es cualquier átomo que sólo está unido a otro átomo en una molécula o ion poliatómico.

ATP (*véase* **trifosfato de adenosina**).

Autoionización, es una reacción ácido-base en la que una molécula actúa como ácido y cede un protón a otra molécula del mismo tipo que actúa como base.

Azeótropo, es una disolución que hierve a temperatura constante, produciendo vapor de la misma composición que el líquido. En algunos casos, el azeótropo hierve a una temperatura menor que los componentes de la disolución, y en otros casos a una temperatura mayor.

Azúcar, es un monosacárido (azúcar sencillo), un disacárido o un oligosacárido que contiene hasta diez unidades de monosacárido.

Azúcar reductor, es un azúcar capaz de reducir al $Cu^{2+}(aq)$ a Cu_2O, que es rojo e insoluble. El azúcar debe tener un grupo aldehído, que se oxida a un grupo ácido.

Barómetro, es un dispositivo utilizado para medir la presión de la atmósfera.

Barras de control, son barras metálicas (p.e. de Cd) que absorben neutrones y que se utilizan para el control del flujo de neutrones en un reactor nuclear, y, por tanto, controlan la velocidad de la reacción de fisión.

Base, es (1) un compuesto que produce iones hidróxido, OH^-, en disolución acuosa (teoría de Arrhenius); (2) un aceptor de protones (teoría de Brønsted-Lowry); (3) un átomo, ion o molécula que puede ceder un par de electrones para formar un enlace covalente (teoría de Lewis).

Base conjugada, es lo que queda cuando un ácido de Brønsted-Lowry ha perdido un protón. Cada ácido tiene una base conjugada.

Base de Lewis (*véase* **base**).

Base débil, es una base que está sólo parcialmente ionizada en disolución acuosa, según una reacción reversible.

Base fuerte, es una base que está completamente ionizada en disolución acuosa.

Batería, es una célula voltaica [o un grupo de células voltaicas conectadas en serie (+ con −)] utilizada para producir electricidad a partir de una reacción química.

Batería de flujo, es una batería en la que los materiales (reactivos, productos, electrolito), pasan continuamente a través de la batería. La batería es simplemente un convertidor de energía química en eléctrica.

Batería primaria, es una batería que produce electricidad a partir de una reacción química que no puede invertirse. En consecuencia la batería no puede recargarse.

Batería secundaria, es una batería que produce electricidad a partir de una reacción química reversible. Cuando pasa electricidad en sentido opuesto a través de la batería, esta se recarga.

bcc (*véase* **cúbico centrado en el cuerpo**).

Bidentado, un ligando bidentado se une al átomo central de un complejo en dos puntos de la esfera de coordinación.

Bloque *d*, se refiere a la parte de la tabla periódica en la que el proceso de llenado de los orbitales (método aufbau) implica una subcapa *d*.

Bloque *f*, es la parte de la tabla periódica en la que el proceso de llenado de electrones en los orbitales (método aufbau) implica subcapas *f*. Son los elementos lantánidos y actínidos.

Bloque *p*, es la parte de la tabla periódica en la que al llenarse los orbitales electrónicos por el método *aufbau* se ocupan las subcapas *p*.

Bloque *s*, es la parte de la tabla periódica en la que al llenarse los orbitales electrónicos mediante el método *aufbau*, se ocupa la subcapa *s* de la capa electrónica con el número cuántico principal más alto.

Bomba calorimétrica, es un dispositivo utilizado para medir el calor de una reacción de combustión. La magnitud medida es el calor de reacción a volumen constante, $q_V = \Delta U$.

Cal apagada, es el nombre vulgar del hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$.

Cal viva, es el nombre vulgar del óxido de calcio, CaO.

Calcinación, se refiere a la descomposición de un sólido por calentamiento a temperaturas por debajo de su punto de fusión, como la descomposición del carbonato cálcico a óxido de calcio y $CO_2(g)$.

Calentamiento global, se refiere al calentamiento de la Tierra como resultado de la acumulación de gases en la atmósfera como el CO_2, que absorben la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra.

Calor, es una transferencia de energía térmica como resultado de una diferencia de temperatura.

Calor de reacción, es la energía química transformada en térmica (o viceversa) en una reacción. En un sistema aislado, esta conversión de energía ocasiona un cambio de temperatura, y en un sistema que interacciona con los alrededores, el calor (q) o bien se desprende a los alrededores o bien es absorbido desde ellos.

Calor específico de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para modificar la temperatura de un gramo de sustancia en un grado Celsius.

Caloría (cal), es la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius.

Calorímetro, es un dispositivo (del que hay numerosos tipos) utilizado para medir una cantidad de calor.

Cambio químico (*véase* **reacción química**).

Capa (nivel) electrónico principal, es el conjunto de todos los orbitales que tienen el mismo valor del número cuántico principal, n. Por ejemplo, los orbitales $3s$, $3p$ y $3d$ constituyen la tercera capa principal ($n = 3$).

Capa de ozono, es la región de la estratosfera, con distancias a la corteza terrestre de 25 a 35 km, que tiene una concentración de ozono, O_3, mucho mayor que la de la superficie de la Tierra.

Capa de valencia expandida, es un término utilizado para describir las estructuras de Lewis en las que algunos átomos, del período tercero en adelante de la tabla periódica, parecen necesitar 10 ó 12 electrones en sus capas de valencia.

Capacidad calorífica específica, es la capacidad calorífica por gramo de sustancia, es decir, $J\ {}^\circ C^{-1} g^{-1}$, y **capacidad calorífica molar** es la capacidad calorífica por mol, es decir, $J\ {}^\circ C^{-1} mol^{-1}$.

Capacidad calorífica, es la cantidad de calor necesaria para cambiar la temperatura de un objeto o sustancia en un grado, normalmente expresado como $J\ {}^\circ C^{-1}$ o $cal\ {}^\circ C^{-1}$.

Capacidad reguladora, se refiere a la cantidad de ácido y/o base que puede neutralizar una disolución reguladora manteniendo un pH prácticamente constante.

Captura de electrones (CE), es una forma de desintegración radiactiva en la que un electrón de una capa electrónica interna es absorbido por un núcleo. En el núcleo, el electrón se utiliza para convertir un protón en un neutrón.

Carbonilos metálicos, son complejos que tienen como átomos centrales a metales del bloque d y como ligandos moléculas de CO, por ejemplo, $Ni(CO)_4$.

Carga formal, es el número de electrones en la capa más externa (de valencia) en un átomo aislado menos el número de electrones asignado a dicho átomo en una estructura de Lewis.

Carga nuclear efectiva, Z_{ef}, es la carga positiva que actúa sobre un determinado electrón en un átomo. Su valor es la carga del núcleo reducida en la medida en que los otros electrones apantallan la acción del núcleo sobre dicho electrón.

Catalizador, es una sustancia que proporciona un mecanismo alternativo de menor energía de activación para una reacción química. La reacción se acelera, y el catalizador se recupera.

Catión, es un ion con carga positiva. Un catión emigra hacia el cátodo en una célula electroquímica.

Cátodo, es el electrodo de una célula electroquímica donde se produce una semirreacción de reducción.

Celda unidad, es un conjunto pequeño de átomos, iones o moléculas que ocupan posiciones en una red cristalina. Se puede generar un cristal completo por desplazamientos de la celda unidad en línea recta y en tres direcciones perpendiculares.

Celsius, la escala de temperatura Celsius se basa en el valor de 0 °C para el punto de fusión normal del hielo y 100 °C para el punto de ebullición normal del agua.

Célula, es la unidad fundamental de los organismos vivos.

Célula de combustible, es una célula voltáica en la que la reacción de la célula es la equivalente a la reacción de un combustible que se quema. La energía química del combustible se convierte en electricidad.

Célula de concentración, es una célula electroquímica con electrodos idénticos sumergidos en disoluciones de concentraciones diferentes. El voltaje (fem) de la célula sólo es función de las concentraciones de las dos disoluciones.

Célula electrolítica, es una célula electroquímica en la que se lleva a cabo una reacción no espontánea por electrólisis.

Célula electroquímica, es un dispositivo en el que los electrones transferidos en una reacción de oxidación-reducción se hacen pasar a través de un circuito eléctrico. (*Véase* también **célula electrolítica** y **célula voltaica**.)

Célula voltaica (galvánica), es una célula electroquímica en la que una reacción química *espontánea* produce electricidad.

Cero absoluto de temperatura, es la temperatura a la que se supone que cesa el movimiento molecular.

Cetona, compuesto orgánico de fórmula general

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-R'.$$

Ciclo de Born-Fajans-Haber, relaciona las energías de red de los sólidos iónicos cristalinos con las energías de ionización, afinidades electrónicas y entalpías de sublimación, disociación y formación.

Ciclo del nitrógeno, es una serie de procesos en los que el N_2 atmosférico se fija, se incorpora a la cadena alimentaria de los animales y finalmente es devuelto a la atmósfera por acción bacteriana.

Cifras significativas, son los dígitos de una magnitud medida experimentalmente que establecen la precisión con que se conoce la magnitud.

Cis, este término se utiliza para describir los isómeros geométricos en los que dos grupos se unen en el mismo lado de un doble enlace en una molécula orgánica, o a lo largo de la misma arista de un cuadrado en un ion complejo plano-cuadrado, o en dos vértices adyacentes de un complejo octaédrico. (*Véase* también **isomería geométrica**.)

Cociente de reacción, Q, es una relación de los términos de concentraciones (o presiones parciales) que tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio, pero que se aplica a situaciones de *no equilibrio*.

Código genético, relaciona las secuencias de bases en las moléculas de ADN que determinan las secuencias complementarias en el mARN y, en último término, las secuencias de los aminoácidos en las proteínas.

Coeficientes estequiométricos, son los coeficientes utilizados para ajustar una ecuación.

Color complementario, es un color secundario que se mezcla con el color primario opuesto en el disco de colores (*véase* la Figura 25.16) para producir luz blanca en la mezcla aditiva de colores, o negro en la mezcla substractiva de colores.

Color primario, es un color perteneciente a un conjunto de colores que al sumarse como luz producen luz blanca. Si se combinan restándose no se obtiene color (negro). El rojo, amarillo y azul son un conjunto de colores primarios.

Color secundario, es el complementario de un **color primario**. Cuando se suman luz de un color primario y luz de su color complementario (secundario), se obtiene luz blanca. Cuando se restan, el resultado es la ausencia de color (negro).

Complejo, es un catión, anión o molécula neutra poliatómica en los que unos grupos (moléculas o iones) denominados ligandos se unen al átomo o ion metálico central.

Complejo activado, es una especie intermedia en una reacción química formada como consecuencia de las colisiones entre moléculas energéticas. Una vez formado, el complejo activado se disocia, bien en los productos, o de nuevo en los reactivos.

Complejo de alto espín, se refiere a un complejo en el que el desdoblamiento débil del campo cristalino conduce a un número máximo de electrones desapareados en la subcapa *d* del átomo o ion metálico central.

Complejo de bajo espín, es un complejo con un fuerte desdoblamiento del campo cristalino que conduce a un número mínimo de electrones desapareados en la subcapa *d* del átomo o ion metálico central.

Complejo inerte, es el término utilizado para describir un ion complejo en el que el intercambio de ligandos se produce muy lentamente.

Complejo lábil, es el término utilizado para describir un ion complejo en el que tiene lugar un intercambio rápido de ligandos.

Composición, se refiere a los componentes de una muestra de materia y a sus proporciones relativas.

Compuesto, es una sustancia formada por dos o más elementos. Su naturaleza no varía con los cambios físicos, pero puede romperse en sus elementos constituyentes por cambios químicos.

Compuesto inorgánico, es cualquier combinación de elementos que no se ajusta a la categoría de compuesto orgánico. (*Véase* también **compuesto orgánico.**)

Compuesto interhalogenado, es un compuesto covalente entre dos o más elementos halógenos, como ICl y BrF_3.

Compuesto iónico, es un compuesto que consta de iones positivos y negativos que se mantienen juntos por fuerzas electrostáticas de atracción.

Compuesto molecular, es un compuesto formado por moléculas discretas.

Compuesto orgánico, es un compuesto formado por carbono e hidrógeno o carbono, hidrógeno y un reducido número de otros elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre.

Compuesto ternario, es un compuesto formado por *tres* elementos.

Compuestos binarios, son compuestos formados por *dos* elementos.

Compuestos de coordinación, son complejos neutros o compuestos que contienen iones complejos.

Concentración, (1) se refiere a la composición de una disolución; (2) (*véase* **metalurgia extractiva**).

Condensación, es el paso de moléculas del estado gaseoso al estado líquido.

Condiciones estándar de temperatura y presión, se refieren a un gas que se encuentra a una temperatura de exactamente 0 °C (273,15 K) y 760 mmHg (1 atm).

Configuración absoluta, se refiere a la ordenación espacial de los grupos unidos a un átomo de carbono quiral. Las dos posibilidades son D y L.

Configuración electrónica, es una forma de designar la distribución de los electrones en diferentes orbitales en un átomo.

Conformaciones, se refiere a las diferentes ordenaciones espaciales posibles en una molécula. Por ejemplo, las formas de "bote" y "silla" del ciclohexano.

Congelación, es la conversión de un líquido a sólido que se produce a una temperatura fija conocida como **punto de congelación.**

Constante de Avogadro, N_A, tiene un valor de $6{,}02214 \times 10^{23}\ mol^{-1}$. Es el número de unidades elementales contenidas en un mol.

Constante de desintegración, es una constante de velocidad de primer orden que describe la desintegración radiactiva.

Constante de equilibrio termodinámica, K_{eq} es una expresión de la constante de equilibrio basada en actividades. En disoluciones diluidas, las actividades pueden reemplazarse por molaridades y, en gases ideales, por las presiones parciales en atm. Las actividades de los sólidos y líquidos puros son 1.

Constante de Faraday, F, es la carga asociada a un mol de electrones, 96.485 C/mol e^-.

Constante de formación, K_f, describe el equilibrio entre un ion complejo, el ion metálico libre y los ligandos.

Constante de ionización de un ácido, K_a, es la constante de equilibrio para la reacción de ionización de un ácido débil.

Constante de ionización de una base, K_b, es la constante de equilibrio para la reacción de ionización de una base débil.

Constante de los gases ideales (*véase* **constante de los gases**).

Constante de los gases, R, es la constante numérica que aparece en la ecuación de los gases ideales ($PV = nRT$) y también en algunas otras ecuaciones.

Constante de Planck, h, es la constante de proporcionalidad que relaciona la energía de un fotón de luz y su frecuencia. Su valor es $6{,}626 \times 10^{-34}$ J s.

Constante de velocidad, k, es la constante de proporcionalidad en una ecuación de velocidad que relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos.

Constante del producto de solubilidad, K_{sp}, es la constante de equilibrio que describe la formación de una disolución saturada de un compuesto iónico poco soluble. Es el producto de las concentraciones de los iones, elevada cada una de ellas a una potencia adecuada.

Contracción lantánida, se refiere a la disminución de tamaño de los átomos en una serie de elementos al llenarse con electrones una subcapa *f* (una serie de transición interna). Se debe a la poca efectividad con que los electrones *f* apantallan la carga nuclear del átomo.

Coque, es una forma de carbón relativamente pura que se produce por calentamiento de la hulla sin contacto con el aire (destilación destructiva).

Corrosión, es la oxidación de un metal por la acción del agua, aire y/o disoluciones salinas. Una reacción de corrosión consiste en una semirreacción de oxidación y una de reducción.

Cristales líquidos, son una forma de la materia con algunas propiedades de los líquidos y otras de los sólidos cristalinos.

Cristalización fraccionada (recristalización), es un método de purificación de sustancias por cristalización del sólido puro en una disolución saturada mientras que las impurezas permanecen en disolución.

Cromatografía, es una técnica de separación en la que los componentes de una fase (gas o líquida) se separan entre sí al hacerlos pasar a través de otra fase (sólida o líquida).

Cúbica centrada en el cuerpo, es la estructura cristalina en la que la celda unidad tiene

unidades estructurales en cada uno de los vértices y una en el centro del cubo.

Cúbica centrada en las caras (fcc), se refiere a la estructura cristalina en la que la celda unidad tiene unidades estructurales en los ocho vértices y en el centro de cada cara de la celda unidad. Procede de la ordenación cúbica compacta de esferas (*véase* la Figura 13.40).

Curva de presión de vapor, es la representación de la presión de vapor en función de la temperatura.

Curva de valoración, es un gráfico del pH de la disolución frente al volumen de la disolución valorante. Indica cómo cambia el pH durante la valoración ácido-base y puede utilizarse para establecer características tales como el punto de equivalencia de la valoración.

Dador de protones, es un ácido en la teoría ácido-base de Brønsted-Lowry.

Datación por radiocarbono, es un método para determinar la edad de un material que contiene carbono basado en la velocidad de desintegración del carbono-14.

Delicuescencia, es un proceso en el que el vapor de agua atmosférico se condensa sobre un sólido muy soluble y el sólido se disuelve en el agua formando una disolución acuosa.

Densidad, es una propiedad física que se obtiene dividiendo la masa de un material u objeto por su volumen (es decir, la masa por unidad de volumen).

Deposición, es el paso de moléculas del estado gaseoso al estado sólido.

Desnaturalización, se refiere a la pérdida de actividad biológica de una proteína producida por cambios en sus estructuras secundaria y terciaria.

Destilación, es un procedimiento para separar un líquido de una mezcla evaporando el líquido y condensando el vapor. En la destilación **simple** un líquido volátil se separa de solutos no volátiles disueltos en él. En la destilación **fraccionada** los componentes de una disolución líquida se separan de acuerdo con sus diferentes volatilidades.

Destilación fraccionada (*véase* **destilación**).

Detergentes, son agentes de limpieza que actúan emulsionando los aceites. La mayor parte de los detergentes sintéticos corrientes son sales de los ácidos organosulfónicos, $RSO_3^-Na^+$.

Dextrógiro, significa la capacidad de girar el plano de luz polarizada hacia la *derecha*, designado por (+).

Diagrama de célula, es una representación simbólica de una célula electroquímica que indica las sustancias que participan en la reacción de la célula, los materiales de los electrodos, las concentraciones de las disoluciones, etc.

Diagrama de fases, es una representación gráfica de las condiciones de temperatura y presión en las que existen los sólidos, líquidos y gases (vapores), o bien como fases o estados de la materia únicos, o como dos o más fases en equilibrio.

Diagrama de niveles de energía, es una representación de los estados de energía permitidos para los electrones en los átomos. El diagrama de niveles de energía más sencillo, el del átomo de hidrógeno, se muestra en la Figura 9.14.

Diagrama de orbitales, es una representación de una configuración electrónica en la que se designan los orbitales más probables y se indica el espín de cada electrón.

Diagrama entálpico, es un diagrama en el que se representan las variaciones de entalpía de un proceso.

Diálisis, es un proceso semejante a la ósmosis en el que los iones y moléculas en disolución pasan a través de una membrana semipermeable pero las partículas coloidales no.

Diamagnética, se refiere a una sustancia que tiene todos sus electrones apareados y es ligeramente repelida por un campo magnético.

Diasterómeros, son isómeros ópticamente activos de un compuesto, pero sus estructuras *no* son imágenes especulares (como son los enantiómeros).

Diborano, es el primero de una serie de hidruros del boro deficientes en electrones. Su fórmula es B_2H_6.

Diferencia de electronegatividad, entre dos átomos que están enlazados, es una magnitud que se utiliza para establecer el grado de polaridad de un enlace.

Difosfato de adenosina (ADP) y **trifosfato de adenosina (ATP),** son los agentes implicados en la transferencia de energía en el metabolismo. La hidrólisis de ATP produce ADP, el ion HPO_4^{2-}, y liberación de energía.

Difracción, es la dispersión de la luz en sus diferentes componentes como consecuencia de la interferencia que se produce por la reflexión de luz desde una superficie con surcos.

Difracción de rayos X, es un método de determinación de estructuras cristalinas basado en la interacción entre el cristal y los rayos X.

Difusión, se refiere a la dispersión de una sustancia (normalmente un gas o un líquido) en una región en la que no está presente originalmente, como resultado de un movimiento molecular al azar.

Dilución, es el proceso de disminución de la concentración de una disolución por adición de más disolvente.

Dímero, es una molécula formada por dos unidades fórmula más sencillas, como Al_2Cl_6 que es un dímero de $AlCl_3$.

Dipolo inducido, es un átomo o molécula en el que se produce una separación de carga por un dipolo vecino.

Dipolo instantáneo, es un átomo o molécula con una separación de carga producida por un desplazamiento momentáneo de los electrones respecto a su distribución normal.

Disacárido, es una molécula de azúcar formada por la unión de dos moléculas de monosacáridos por eliminación de una molécula de H_2O entre ellas.

Disolución (*véase* **mezcla homogénea**).

Disolución ideal, tiene $\Delta H_{sdn} = 0$ y algunas propiedades (especialmente la presión de vapor), que se predicen a partir de las propiedades de los componentes de la disolución.

Disolución no saturada, es una disolución que contiene menos soluto del que puede disolverse en el disolvente en las condiciones dadas.

Disolución reguladora, disolución que contrarresta un cambio en su pH. Contiene componentes capaces neutralizar pequeñas cantidades añadidas de ácido o de base.

Disolución saturada, es una disolución que contiene la máxima cantidad de soluto normalmente posible a una temperatura dada.

Disolución sobresaturada, es una disolución que contiene más soluto del que se espera normalmente para una disolución saturada. Se suele preparar comenzando con una disolución saturada a una temperatura dada y entonces se cambia esta temperatura a otra para la que aparezca sobresaturación.

Disolución valorante, es la disolución que se añade con una bureta de forma controlada en una reacción de valoración. (*Véase* también **valoración.**)

Disolvente, es un componente de la disolución en el que están disueltos uno o más solutos. Generalmente el disolvente se encuentra en mayor cantidad que los solutos y determina el estado de la materia en el que existe la disolución.

Ebullición, es un proceso en el que se produce la evaporación en toda la masa del líquido. La ebullición se produce cuando la presión de vapor del líquido es igual a la presión barométrica.

Economía del hidrógeno, se refiere a un futuro posible en el que el hidrógeno puede convertirse en el principal combustible y agente

reductor metalúrgico, sustituyendo a los combustibles fósiles.

Ecuación ajustada, es la que tiene el mismo número de átomos de cada tipo en ambos lados de la ecuación. (*Véase* también **ecuación química**.)

Ecuación de Arrhenius, ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción con la temperatura y la energía de activación.

Ecuación de estado, es una expresión matemática que relaciona la cantidad, volumen, temperatura y presión de una sustancia (normalmente aplicada a gases).

Ecuación de Henderson-Hasselbalch, tiene la forma, pH = pK_a + log [base conjugada]/[ácido], en la que se utilizan las concentraciones estequiométricas del ácido débil y su base conjugada en lugar de las concentraciones de equilibrio. Su validez es limitada.

Ecuación de los gases ideales, relaciona la presión, volumen, temperatura y número de moles del gas ideal (n) mediante la expresión $PV = nRT$.

Ecuación de Nernst, ecuación utilizada para relacionar E_{cel}, E°_{cel} y las actividades de los reactivos y productos de la reacción en una célula.

Ecuación de Schrödinger, ecuación que describe el electrón del átomo de hidrógeno como una onda de materia. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger se denominan funciones de onda.

Ecuación de Van der Waals, es una ecuación de estado para gases no ideales. Incluye términos de corrección para tener en cuenta las fuerzas intermoleculares atractivas y el volumen ocupado por las moléculas del gas en sí mismas.

Ecuación de velocidad de una reacción es la ecuación que relaciona la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos. Tiene la forma: velocidad = $k[A]^m[B]^n \ldots$.

Ecuación general de los gases, es una expresión basada en la ecuación de los gases ideales y se escribe en la forma $P_1V_1/n_1T_1 = P_2V_2/n_2T_2$

Ecuación integrada de velocidad, se obtiene a partir de una ecuación de velocidad por integración. Relaciona la concentración de un reactivo (o producto) con el tiempo transcurrido desde el comienzo de la reacción. La ecuación tiene diferentes formas que dependen del orden de reacción.

Ecuación iónica neta, es una ecuación para una reacción entre iones en disolución en la que se han eliminado los iones que no participan (iones espectadores). La ecuación debe tener ajustados los átomos y la carga eléctrica neta.

Ecuación nuclear, ecuación que representa los cambios que tienen lugar durante un proceso nuclear. El núcleo que se bombardea y la partícula utilizada para ello aparecen en el lado izquierdo de la ecuación, y el núcleo producto y la partícula expulsada en el lado derecho.

Ecuación química, es una representación simbólica de una reacción química. Los símbolos y las fórmulas se utilizan para representar los reactivos y productos, y los coeficientes estequiométricos se utilizan para ajustar la ecuación. (*Véase* también **ecuación ajustada.**)

Efecto de quelación, se refiere a la estabilidad especial que consigue un ion complejo cuando se encuentran presentes ligandos polidentados.

Efecto del ion común, describe el efecto que ocasiona una sustancia sobre un equilibrio proporcionando iones que pueden participar en dicho equilibrio.

Efecto del par inerte, se refiere a los efectos que produce la presencia de un par de electrones en un orbital s de las capas de valencia sobre las propiedades de los átomos de determinados elementos de post-transición.

Efecto fotoeléctrico, es la emisión de electrones resultante al hacer incidir sobre la superficie de determinados materiales radiación electromagnética de frecuencia adecuada.

Efecto salino, es un efecto causado por los iones que son *distintos* de los implicados directamente en un equilibrio en disolución. El efecto salino se conoce también como el efecto de los iones distintos o "no comunes".

Efusión, es el escape de un gas a través de un orificio pequeño en el recipiente que lo contiene.

Electrodo, es una superficie metálica en la que se establece un equilibrio de oxidación-reducción entre el metal y las sustancias en disolución.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH), es un electrodo en el que se establece un equilibrio entre H_3O^+ (a = 1) y H_2(g, 1 bar) sobre una superficie inerte (Pt). Al electrodo estándar de hidrógeno se le asigna *arbitrariamente* un potencial de electrodo de exactamente 0 V.

Electrófilo, centro electrófilo, en una molécula, es una región con carga positiva que atrae electrones.

Electrólisis, es la descomposición de una sustancia, en estado fundido o en disolución electrolítica, por medio de una corriente eléctrica.

Electrolito débil, es una sustancia que está sólo parcialmente ionizada en disolución, según una reacción reversible.

Electrolito fuerte, es una sustancia que está completamente ionizada en disolución.

Electronegatividad, es una medida de la capacidad de un átomo enlazado para atraer electrones; los metales tienen electronegatividades bajas y los no metales electronegatividades altas.

Electrones de valencia, son los electrones de la capa electrónica con el número cuántico principal más alto, es decir, los electrones de la capa externa.

Electrones, son partículas que llevan la unidad fundamental de carga eléctrica negativa y se encuentran fuera de los núcleos de todos los átomos.

Elemento, es una sustancia formada por un único tipo de átomos. No puede romperse en sustancias más sencillas por reacciones químicas.

Elemento transuránido, es un elemento con un número atómico Z > 92.

Elementos de grupos principales, son los elementos en los que se llenan mediante el método *aufbau* las subcapas s o p. También se les denomina elementos de los bloques s y p. Se encuentran en los Grupos 1, 2 y 13-18 de la tabla periódica (Grupos A).

Elementos de transición interna, son los elementos de las series de los bloques f, es decir, los elementos lantánidos y actínidos.

Elementos de transición, son los elementos cuyos átomos se caracterizan por el llenado de una subcapa d o f de una capa electrónica interna. Si la subcapa que se llena es la f, los elementos se denominan a veces elementos de transición *interna*.

Elementos representativos (*véase* **elementos de los grupos principales**).

Empaquetamiento compacto cúbico, es una de las dos formas en las que pueden empaquetarse las esferas para minimizar la cantidad de espacio libre o los huecos entre ellas. (*Véanse* las Figuras 13.39 y 13.40.)

Empaquetamiento hexagonal compacto, es una de las dos formas en las que pueden empaquetarse las esferas para minimizar la cantidad de espacio libre o huecos entre ellas. (*Véanse* las Figuras 13.39 y 13.41). La estructura cristalina basada en este tipo de empaquetamiento se denomina **hcp**.

Enantiómeros (isómeros ópticos), son moléculas cuyas estructuras son imágenes especulares no superponibles. Las moléculas son ópticamente activas, es decir, capaces de girar el plano de luz polarizada.

Endotérmico, se refiere a un proceso que va acompañado de un descenso de la temperatura en un sistema aislado, o de absorción de calor si el sistema interacciona con los alrededores.

Energía, es la capacidad de realizar trabajo. (*Véase* también **trabajo.**)

Energía cinética, es la energía de movimiento. La energía cinética de un objeto de masa m y velocidad u es E.C. $= \frac{1}{2}mu^2$.

Energía de activación, es la energía cinética total mínima que deben contener las moléculas en sus colisiones para que se produzca una reacción química.

Energía de apareamiento, es la energía necesaria para situar a un electrón en un orbital que ya está ocupado por otro electrón.

Energía de disociación de enlace, D, es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlaces covalentes en una especie gaseosa, expresada normalmente en kJ/mol. (*Véase* también **energía media de enlace.**)

Energía de enlace nuclear, es la energía liberada cuando los nucleones (protones y neutrones) se unen formando un núcleo atómico. Esta energía sustituye a una cantidad equivalente de materia.

Energía de hidratación, es la energía asociada con el proceso de disolución de iones gaseosos en agua, expresada normalmente por mol de iones.

Energía de ionización, I_1, primera energía de ionización, es la energía necesaria para arrancar el electrón más externo de un átomo en estado *gaseoso*. La segunda energía de ionización, I_2, es la energía necesaria para arrancar un electrón de un ion unipositivo gaseoso, y *así* sucesivamente.

Energía del punto cero, es la energía más baja posible de un sistema mecanocuántico, como la energía de la "partícula en la caja" para $n = 1$ (Sección 9.6).

Energía Gibbs de formación estándar, E°_{cel}, es la variación de energía Gibbs estándar asociada a la formación de 1 mol de compuesto a partir de sus elementos en sus formas más estables a 1 bar de presión.

Energía Gibbs, G, es una función termodinámica diseñada para obtener un criterio de cambio espontáneo. Se define mediante la ecuación $G = H - TS$.

Energía interna, U, de un sistema, es la energía total atribuida a las partículas de materia y sus interacciones en un sistema.

Energía libre (*véase* energía Gibbs).

Energía media de enlace, es la media de las energías de disociación de enlace para una serie de diferentes especies que contienen un determinado enlace covalente. (*Véase* también **energía de disociación de enlace.**)

Energía potencial, es la energía debida a la posición u ordenamiento espacial. Es la energía asociada con las fuerzas de atracción y repulsión entre objetos.

Energía química, es la energía asociada a los enlaces químicos y a las fuerzas intermoleculares.

Energía reticular, es la cantidad de energía liberada al formarse un mol de sólido iónico cristalino a partir de los iones gaseosos separados.

Energía térmica, es la energía asociada al movimiento de las moléculas al azar.

Enlace covalente coordinado, es un enlace donde los electrones compartidos entre dos átomos pertenecen solamente a uno de ellos. Como resultado, los átomos enlazados presentan cargas formales.

Enlace covalente doble, indica un enlace en el que *dos pares* de electrones son compartidos entre átomos enlazados. El enlace se representa por un signo de doble trazo (═).

Enlace covalente múltiple, es un enlace en el que los átomos enlazados comparten más de dos electrones.

Enlace covalente polar, es un enlace en el que hay una separación entre los centros de las cargas positiva y negativa del enlace.

Enlace covalente simple, es el enlace resultante de la compartición entre los átomos enlazados de *un par* de electrones. Se representa mediante un guión (—).

Enlace covalente triple, enlace en el que los átomos enlazados comparten *tres pares* de electrones. Se representa mediante un símbolo con tres guiones (≡).

Enlace covalente, se forma cuando se comparten electrones entre un par de átomos. En la teoría del enlace de valencia, el enlace covalente se describe como la compartición de un par de electrones en la región en la que solapan los orbitales atómicos.

Enlace de hidrógeno, es una fuerza de atracción intermolecular en la que un átomo de H unido por enlace covalente con un átomo es atraído simultáneamente por otro átomo de carácter no metálico de la misma o de otra molécula cercana.

Enlace iónico, se produce por la transferencia de electrones entre átomos de un metal y un no metal. Se forman iones positivos y negativos que se mantienen juntos por atracciones electrostáticas.

Enlace peptídico, enlace formado al eliminarse una molécula de agua entre dos moléculas de aminoácido. El átomo de H procede del grupo $—NH_2$ de un aminoácido y el grupo —OH del grupo —COOH del otro aminoácido.

Enlace p, es un enlace que resulta de un solapamiento lateral de los orbitales p, produciéndose una densidad de carga electrónica alta por encima y por debajo de la línea que une los átomos enlazados.

Enlace s, es el enlace resultante del solapamiento frontal de orbitales atómicos simples o híbridos, a lo largo de la línea que une los núcleos de los átomos enlazados.

Entalpía (calor) de formación. (*Véase* **entalpía estándar de formación.**)

Entalpía de formación estándar, ΔH°_f, de una sustancia es la variación de entalpía que tiene lugar cuando se forma 1 mol de sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en los estados estándar de sus formas de referencia. Las formas de referencia de los elementos son las formas más estables de los elementos a 1 bar de presión y una temperatura dada.

Entalpía de reacción estándar, ΔH°, es la variación de entalpía de una reacción en la que todos los reactivos y productos están en sus estados estándar.

Entalpía, H, es una función termodinámica utilizada para describir procesos a presión constante: $H = U + PV$, y a presión constante, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$.

Entropía molar estándar, es la entropía absoluta evaluada para un mol de sustancia en su estado estándar a una temperatura determinada.

Entropía, S, es una propiedad termodinámica relacionada con el número de niveles de energía entre los que se distribuye la energía de un sistema. Cuanto mayor es el número de niveles de energía para una energía total dada, mayor es la entropía.

Enzima, es una proteína de masa molar elevada que cataliza reacciones biológicas.

Equilibrio, se refiere a la situación en la que los procesos directo e inverso tienen lugar a la misma velocidad y no se produce cambio neto. Por ejemplo, las cantidades de reactivos y productos en una reacción reversible permanecen constantes con el tiempo.

Error accidental, es un error cometido por la persona que lleva a cabo una medida o utiliza una técnica experimental, como el error al hacer una lectura de temperatura en un termómetro.

Error sistemático, es un error que aparece de forma recurrente en una serie de medidas porque hay un error inherente en el sistema de medida (por ejemplo, debido a un instrumento de medida mal calibrado).

Especie con número impar de electrones, es aquella en que el número total de electrones es un número *impar*. En estas especies hay por lo menos un electrón *desapareado*.

Espectro continuo, es un espectro en el que están presentes todas las longitudes de onda que componen la región visible del espectro electromagnético.

Espectrómetro de masas, es un dispositivo utilizado para separar y medir las cantidades y masas de los distintos iones que forman parte de un haz de iones gaseosos de carga positiva.

Espectros atómicos (de líneas), se producen por la dispersión de luz emitida por átomos gaseosos en estados excitados. En un espectro de líneas sólo está presentes un conjunto discreto de longitudes de onda (que se ven como líneas de colores).

Espín del electrón, es una característica de los electrones que da lugar a las propiedades magnéticas de los átomos. Las dos posibilidades del espín son $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$.

Esqueleto estructural, es una disposición de los átomos en una estructura de Lewis que se corresponde con la disposición real encontrada experimentalmente.

Estado de transición, en una reacción química es un estado intermadio entre los reactivos y los productos. (*Véase* también **complejo activado** y **perfil de la reacción**.)

Estado estándar, de una sustancia se refiere a la sustancia que se encuentra a 1 bar de presión y una temperatura dada. Para un gas es el estado hipotético del gas puro comportándose como gas ideal a 1 bar de presión y una temperatura dada.

Estado excitado, de un átomo, se refiere a un átomo con uno o más electrones en un nivel de energía más alto que el estado fundamental. (*Véase* también **estado fundamental**.)

Estado fundamental, es el estado de energía más bajo para los electrones en un átomo o molécula.

Estados de oxidación, se refiere al número de electrones que un átomo pierde, gana o comparte al combinarse con otros átomos para formar moléculas o iones poliatómicos.

Estalactitas y estalagmitas, son formaciones de caliza ($CaCO_3$) en cuevas de este mineral, producidas por la descomposición lenta de $Ca(HCO_3)_2(aq)$.

Estandarización de una disolución, es la determinación de la concentración exacta de la disolución, generalmente por medio de una valoración.

Estequiometría, se refiere a las medidas y relaciones cuantitativas entre las sustancias y las mezclas de interés en química.

Éster, es el producto formado por la eliminación de H_2O entre una molécula de ácido y otra de alcohol. Los ésteres tienen la fórmula general

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-R'$$

Estereoisómeros, son isómeros en los que el número y tipos de átomos y enlaces en las moléculas coinciden, pero algunos átomos se orientan de forma distinta en el espacio. La isomería cis-trans es un tipo de estereoisomería y la isomería óptica es otro tipo.

Estratosfera, es la región de la atmósfera que se extiende de 12 a 55 km por encima de la superficie terrestre.

Estructura cuaternaria, es la estructura de mayor orden que se encuentra en algunas proteínas. Describe cómo pueden unirse entre sí cadenas de polipéptidos separadas, formándose una estructura mayor y más compleja.

Estructura de Lewis, es una combinación de símbolos de Lewis que representa la transferencia o compartición de electrones en un enlace químico.

Estructura primaria, es la secuencia de aminoácidos en las cadenas de polipéptidos que constituyen una proteína.

Estructura secundaria, de una proteína es la estructura o forma de la cadena del polipéptido, por ejemplo, la estructura helicoidal.

Estructura terciaria, de una proteína es la estructura tridimensional, por ejemplo, los plegamientos y vueltas de las cadenas.

Etapa determinante de la velocidad, en un mecanismo de reacción es un proceso elemental que es esencial para establecer la velocidad de la reacción global, generalmente porque es la etapa más lenta del mecanismo.

Éter, su fórmula general es R—O—R′.

Eutrofización, es el deterioro de un agua dulce causada por nutrientes, como nitratos y fosfatos, que estimulan el crecimiento de algas, la disminución del oxígeno y la muerte de los peces.

Exactitud, es la "proximidad" entre el valor medido y el valor verdadero o aceptado de una magnitud.

Exotérmico, se refiere a un proceso que produce un aumento de la temperatura en un sistema aislado, o un desprendimiento de calor en un sistema que interacciona con los alrededores.

Expresión de la constante de equilibrio, describe la relación entre las concentraciones (o presiones parciales) de las sustancias presentes en un sistema en equilibrio.

Factor de conversión, es una relación entre magnitudes expresada en diferentes unidades. Se escribe como una *razón* entre dos cantidades que son o bien iguales o bien equivalentes entre sí.

Factor estequiométrico, es un factor de conversión que relaciona las cantidades en moles de dos especies que intervienen en una reacción química (por ejemplo, un reactivo con un producto, un reactivo con otro reactivo, etc.). Los valores numéricos utilizados para formular el factor son los coeficientes estequiométricos.

Fahrenheit, se refiere a la escala de temperatura basada en el valor de 32 °F para el punto de fusión del hielo y 212 °F para el punto de ebullición del agua.

Familia, de elementos, es un grupo numerado de la tabla periódica que a veces lleva un nombre característico. Por ejemplo, el Grupo 17 es la familia de los halógenos.

fcc (*véase* **cúbica centrada en las caras**).

Fenol, hidrocarburo aromático con el grupo funcional —OH.

Ferromagnetismo, es una propiedad que permite a ciertos materiales (en especial Fe, Co y Ni) convertirse en imanes permanentes. Los momentos magnéticos de los átomos individuales se alinean en dominios. En presencia de un campo magnético, estos dominios se orientan para producir un momento magnético permanente.

Filtración, es un método de separación de mezclas sólido-líquido en el que el sólido es retenido por un dispositivo de filtración y el líquido pasa a través de él.

Fisión (*véase* **fisión nuclear**).

Fisión nuclear, es un proceso de desintegración radiactiva en el que un núcleo pesado se escinde en dos núcleos más ligeros y varios neutrones, liberándose energía.

Fórmula condensada, es una representación simplificada de una fórmula estructural.

Fórmula desarrollada, de un compuesto es una fórmula en la que se indica los átomos de la molécula que están unidos entre sí, y el tipo de enlace, simple, doble o triple, que hay entre ellos.

Fórmula empírica, es la fórmula química más sencilla que puede escribirse para un compuesto, es decir, que tiene los subíndices enteros más pequeños posibles.

Fórmula molecular, fórmula que indica los números de átomos distintos presentes en una molécula. La fórmula molecular coincide a veces con la fórmula empírica; otras veces es un múltiplo entero de esta fómula.

Fórmula química, representa los números relativos de los átomos de cada tipo en una sustancia mediante símbolos y subíndices numéricos.

Fotón, es una "partícula" de luz. La energía de un haz de luz está concentrada en estos fotones.

Fracción molar de una mezcla, es la fracción de moléculas de la mezcla que son de un determinado tipo. Es la cantidad en moles de un componente dividida por la cantidad total de todas las sustancias de la mezcla.

Frecuencia de un movimiento ondulatorio, es el número de crestas o valles de una onda que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo. Se expresa en unidades de tiempo^{-1} (p. e., s^{-1}, llamado también hercio, Hz).

Frecuencia de colisión, es el número de colisiones que se producen entre moléculas por unidad de tiempo.

Fuerza electromotriz (fem), es la diferencia de potencial entre dos electrodos en una célula voltáica, expresada en voltios.

Fuerza intermolecular, es una atracción *entre* moléculas.

Fuerzas de adhesión, son fuerzas intermoleculares entre moléculas diferentes, como las de un líquido y una superficie con la que está en contacto.

Fuerzas de cohesión, son fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes, como las que hay dentro de una gota de líquido.

Fuerzas de dispersión (de London), son fuerzas intermoleculares asociadas con dipolos instantáneos e inducidos.

Fuerzas de London (*véase* **fuerzas de dispersión**).

Fuerzas de Van der Waals, es un término utilizado para describir de forma conjunta las fuerzas intermoleculares de London y las interacciones entre los dipolos permanentes.

Función de estado, es una propiedad que posee un único valor cuando se define el estado o situación presente de un sistema. Este valor es *independiente* de la forma de alcanzar el estado.

Función de ondas angular, $Y(q, f)$, es la parte de una función de ondas que depende de los ángulos q y f cuando la ecuación de ondas de Schrödinger se expresa en coordenadas polares esféricas. (*Véase* también **función de ondas radial**.)

Función de ondas radial, $R(r)$, es la parte de la función de ondas que depende sólo de la distancia r cuando se utiliza la ecuación de ondas de Schrödinger en coordenadas esféricas. (*Véase* también función de ondas angular.)

Fusión, es la transición de sólido a líquido y tiene lugar en el **punto de fusión**. El punto de fusión y el punto de solidificación de una sustancia son idénticos. (*Véase* **fusión nuclear**.)

Fusión nuclear, combinación de núcleos atómicos pequeños en núcleos mayores, parte de la masa se transforma en energía.

Fusión por zonas, es un proceso de purificación en el que una barra de material se somete a ciclos sucesivos de fusiones y solidificaciones. Las impurezas, a medida que se mueve la zona fundida, se van desplazando hacia el extremo de la barra que finalmente se corta.

Galvanizado, es el nombre que se da a cualquier proceso en el que se recubre una superficie de hierro con zinc para protegerlo de la corrosión.

Gas, es un estado de la materia en el que los átomos o las moléculas generalmente están mucho más separados que en los líquidos y sólidos. Un gas adopta la forma del recipiente que lo contiene y se expande hasta llenarlo, de modo que no tiene ni forma ni volumen definido.

Gas de agua, es una mezla de CO(g) y H_2(g), junto con alguna cantidad de los gases incombustibles CO_2 y N_2 producida al hacer pasar vapor de agua [H_2O(g)] sobre coque caliente.

Gas de síntesis, es una mezcla de CO(g) y H_2(g), que se suele preparar a partir de carbón o gas natural y que se utiliza como combustible o como material de partida en síntesis orgánica.

Gas ideal (perfecto), es un gas cuyo comportamiento puede predecirse por la ecuación de los gases ideales.

Gas no ideal, es un gas que se aparta del comportamiento predicho por la ecuación de los gases ideales. Para predecir su comportamiento deben utilizarse otras ecuaciones de estado (por ejemplo, la ecuación de Van der Waals).

Gases nobles, son los elementos cuyos átomos tienen en su capa electrónica de número cuántico principal más alto la configuración electrónica ns^2np^6. (El gas noble helio tiene la configuración $1s^2$.)

Geometría de grupo de electrones, se refiere a la distribución geométrica en torno a un átomo central, de los pares de electrones en su capa de valencia.

Geometría molecular, se refiere a la forma geométrica de una molécula o ion poliatómico. En las especies en que todos los pares de electrones son pares enlazantes, la geometría molecular coincide con la geometría de grupos de electrones. En otros casos las dos propiedades están relacionadas pero no son iguales.

Grado de ionización, se refiere a la extensión en que se ioniza un ácido débil o una base débil. El grado de ionización aumenta cuando la disolución del electrolito débil se diluye. (*Véase* también **porcentaje de ionización**).

Grasas, son triglicéridos en los que predominan los componentes ácidos grasos saturados.

Grupo, es una columna vertical de elementos en la tabla periódica. Los miembros de un grupo tienen propiedades semejantes.

Grupo acilo, es el grupo $-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R$ Si R = H, se denomina grupo **formilo**; R = CH_3, **acetilo**; y R = C_6H_5, **benzoílo**.

Grupo carbonilo, se encuentra en los aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos $\rangle C=O$

Grupo carboxilo, es $-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$.

Grupo fenilo, es un anillo bencénico en el que se ha eliminado un átomo de H: $-C_6H_5$.

Grupo funcional, es un átomo o grupo de átomos unido a un residuo hidrocarbonado, R. El grupo funcional con frecuencia confiere propiedades especiales a una molécula orgánica.

Grupo saliente, es el grupo expulsado de una molécula electrófila en el ataque de un nucleófilo.

hcp (*véase* **empaquetamiento hexagonal compacto**).

Hercio (Hz), es la unidad SI de frecuencia, igual a s^{-1}.

Heterocíclicos, se refiere a compuestos basados en estructuras hidrocarbonadas de anillo en las que uno o más átomos de carbono, son sustituidos por átomos como N, O, o S.

Hibridación, se refiere a la combinación de orbitales atómicos puros para generar orbitales híbridos en el método de enlace de valencia para el enlace covalente.

Hidrato de carbono, es un polihidroxialdehído, una polihidroxicetona, un derivado de estos o una sustancia que los produce por hidrólisis. Los hidratos de carbono pueden considerarse como "hidratos" de carbono en el sentido de que sus fórmulas generales son $C_x(H_2O)_y$.

Hidrato, es un compuesto en el que un número determinado de moléculas de agua se encuentra asociado con cada unidad fórmula, como en el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Hidrocarburo no saturado, es un hidrocarburo cuyas moléculas contienen uno o más enlaces múltiples carbono-carbono.

Hidrocarburo saturado, es un hidrocarburo cuyas moléculas tienen solamente enlaces simples entre los átomos de carbono.

Hidrocarburo, es un compuesto que contiene los elementos carbono e hidrógeno. Los átomos de C se ordenan en cadenas lineales o ramificadas o en estructuras de anillo.

Hidrólisis, es un nombre especial que se da a las reacciones ácido-base en las que los iones actúan como ácidos o como bases. Como resultado de la hidrólisis, muchas disoluciones de sales no tienen pH neutro, es decir, pH $\neq$ 7.

Hidrometalurgia, se refiere a procedimientos metalúrgicos donde se utilizan el agua y las disoluciones acuosas para extraer metales de sus minerales. En la primera etapa, **lixiviación**, se obtiene el metal de interés en forma soluble en disolución acuosa. Otras etapas incluyen la purificación de la disolución resultante de la lixiviación y el depósito del metal a partir de la disolución.

Hidroxilo, es el grupo $-OH$ y se encuentra normalmente unido a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada (un alcohol) o a una estructura de anillo (un fenol).

Hidruros, son compuestos de hidrógeno, normalmente divididos en las categorías de covalentes (p. e., H_2O y HCl), iónicos (p. e., LiH y CaH_2), y metálicos (la mayor parte compuestos no estequiométricos de los metales de transición).

Hipótesis, es una explicación provisional de una serie de observaciones o de una ley natural.

Humedad relativa, es la razón de la presión parcial del vapor de agua en el aire y la presión de vapor del agua a esa misma temperatura, expresada como porcentaje.

Indicador, es una sustancia que cambia de color en el punto de equivalencia de una valoración.

Indicador ácido-base, es una sustancia utilizada para medir el pH de una disolución o para indicar el punto de equivalencia en una valoración ácido-base. El indicador toma un color cuando se encuentra en su forma de ácido débil no ionizado y otro color diferente en su forma de anión.

Intercambio iónico, es un proceso en el que los iones, que se encuentran en la superficie de un material intercambiador de iones, son sustituidos por otros iones en disolución. Por ejemplo, el Na^+ puede intercambiarse por el Ca^{2+} y el Mg^{2+}, o el OH^- puede intercambiarse por SO_4^{2-}.

Intermedio de reacción, es una especie formada en una reacción elemental de un mecanismo de reacción que se consume en una reacción elemental posterior. En consecuencia, la especie no aparece en la ecuación para la reacción global.

Intermedio, es el producto de una reacción que se consume en la siguiente reacción en un proceso que tiene lugar en varias etapas.

Intervalo de regulación, es el intervalo de valores de pH en el que una disolución reguladora puede mantener un pH razonablemente constante.

Ion, es una especie con carga que consta de un único átomo o de un grupo de átomos. Se forma cuando un átomo neutro o un grupo de átomos unidos por enlace covalente gana o pierde electrones.

Ion complejo, es un complejo con una carga eléctrica neta.

Ion hidronio, H_3O^+, es la forma en la que se encuentran los protones en disolución acuosa. Los términos "ion hidrógeno" y "ion hidronio" se utilizan con frecuencia como sinónimos.

Ion peróxido, ion de estructura $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^{2-}$

Ion poliatómico, es una combinación de dos o más átomos unidos por enlace covalente que existe como ion.

Ion polihaluro, es un anión poliatómico formado por dos o más átomos de halógeno unidos por enlace covalente, por ejemplo, I_3^-.

Ion superóxido, es un ion con estructura $[:\ddot{O}-\ddot{O}:]^-$

Iones espectadores, son las especies iónicas que están presentes en una mezcla de reacción pero no toman parte en la reacción. No se suelen incluir en una ecuación química.

Ionización porcentual, de un ácido débil o una base débil es el porcentaje de moléculas que están ionizadas en disolución acuosa.

Isoelectrónicas, se refiere a las especies que tienen el mismo número de electrones (generalmente la misma configuración). Na^+ y Ne son isolectrónicos y también lo son CO y N_2.

Isomería estructural, se refiere a las diferencias existentes entre las fórmulas desarrolladas de moléculas que tienen la misma composición.

Isomería geométrica, en los compuestos orgánicos, se refiere a la existencia de estructuras no equivalentes (cis y trans) que difieren en las posiciones de los grupos sustituyentes con respecto a un doble enlace. En los complejos, las estructuras no equivalentes se basan en las posiciones en las que los ligandos se unen al centro metálico.

Isomería óptica, es la isomería causada por la presencia de un átomo quiral en una estructura y conlleva la existencia de una pareja de isómeros ópticos que sólo difieren en el sentido de la rotación del plano de luz polarizada. (*Véase* también **enantiómeros.**)

Isómero meta (*m*-), isómero que tiene dos sustituyentes en un anillo bencénico separados por un átomo de C.

Isómero orto (*o*-), isómero que tiene dos sustituyentes unidos a átomos de C adyacentes de un anillo bencénico.

Isómero para (*p*-), isómero que tiene dos sustituyentes situados en posiciones opuestas de un anillo bencénico.

Isómeros, son dos o más compuestos que tienen la misma fórmula pero diferentes estructuras y, por lo tanto, propiedades también diferentes.

Isómeros de posición, isómeros que se diferencian en la posición de la cadena o anillo del hidrocarburo a la que están unidos uno o más grupos funcionales.

Isómeros estructurales, son isómeros con el mismo número y tipos de átomos, pero con distintas fórmulas desarrolladas.

Isómeros ópticos, también llamados enantiómeros (imágenes especulares no superponibles) son isómeros que sólo difieren en el sentido de la rotación del plano de luz polarizada.

Isótopos de un elemento son átomos con diferente número de neutrones en sus núcleos. Es decir, los isótopos de un elemento tienen los mismos números atómicos pero números másicos diferentes.

IUPAC (o IUC), se refiere a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

Jabones, son las sales de los ácidos grasos, como, por ejemplo, $RCOO^-Na^+$, donde el grupo R es una cadena hidrocarbonada que contiene de 3 a 21 átomos de C. Los jabones de sodio y potasio son los jabones que suelen utilizarse como agentes de limpieza.

julio, J, es la unidad básica SI de energía. Se define como la cantidad de trabajo realizado cuando una fuerza de un newton se desplaza una distancia de un metro.

K_c, es la relación que existe entre las *concentraciones* de reactivos y productos de una reacción reversible en equilibrio. Las concentraciones se expresan como molaridades.

kilopascal (kPa), es una unidad de presión equivalente a 1000 pascales (Pa) o 1000 N/m^2. La atmósfera estándar de presión equivale a 101325 kPa.

K_p, constante de equilibrio de presiones parciales, es la relación que existe entre las presiones parciales de reactivos y productos gaseosos de una reacción reversible en equilibrio. Las presiones parciales se expresan en atm.

Lantánidos, son los elementos (Z = 58-71) caracterizados por átomos con una subcapa 4*f* parcialmente llena. Como el lantano se parece a ellos, este elemento, La (Z = 57), se considera generalmente parte de la serie.

Levógiro, significa capaz de hacer rotar hacia la *izquierda* el plano de la luz polarizada, se designa como (–).

Ley de Avogadro (hipótesis), establece que a temperatura y presión constante, el volumen de un gas es directamente proporcional a la cantidad de gas, y que volúmenes iguales de diferentes gases, comparados en condiciones idénticas de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas.

Ley de Boyle, establece que el volumen de una determinada cantidad de gas a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión del gas.

Ley de conservación de la energía, establece que la energía ni se crea ni se destruye en los procesos ordinarios.

Ley de conservación de la masa, establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos que intervienen en la reacción.

Ley de Charles, establece que el volumen de una determinada cantidad de gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura Kelvin (absoluta).

Ley de Dalton de las presiones parciales, establece que en una mezcla de gases la presión total es la suma de las presiones parciales de los gases presentes. (*Véase* también **presión parcial.**)

Ley de desintegración radiactiva, establece que la velocidad de decomposición de un material radiactivo, la actividad A, es directamente proporcional al número de átomos presentes.

Ley de Graham, establece que las velocidades de efusión o difusión de dos gases diferentes son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de sus masas molares.

Ley de Henry, relaciona la solubilidad de un gas con la presión del gas mantenida sobre una disolución del soluto gaseoso. La solubilidad es directamente proporcional a la presión del gas sobre la disolución.

Ley de Hess, establece que la variación de entalpía para un proceso global o neto es la suma de las variaciones de entalpía de las etapas individuales del proceso.

Ley de las proporciones definidas, establece que todas las muestras de un compuesto tienen la misma composición, es decir, las mismas proporciones de las masas de los elementos constituyentes.

Ley de las proporciones múltiples, establece que si dos elementos forman más de un compuesto, las masas de uno de los elementos que se combinan con una masa fija del segundo en compuestos distintos, están en razón de números enteros pequeños.

Ley de los volúmenes de combinación, propuesta por Gay-Lussac, establece que, si se comparan en las mismas condiciones de presión y temperatura los volúmenes de los *gases* que intervienen en una reacción, se obtienen relaciones de números enteros pequeños.

Ley de Raoult, establece que la presión de vapor de un componente de una disolución es igual al producto de la presión de vapor del líquido puro y su fracción molar en la disolución: $P_A = x_A P_A^\circ$.

Ley natural, es una proposición concisa, a veces en forma de expresión matemática, que resume observaciones acerca de determinados fenómenos de la naturaleza.

Ley periódica, se refiere a la recurrencia periódica de algunas propiedades físicas y químicas cuando se consideran los elementos en orden creciente de su números atómicos.

Ligando monodentado, es un ligando que es capaz de unirse a un centro metálico en un complejo en una sola posición y utilizando un único par de electrones solitarios.

Ligando multidentado, es un ligando capaz de donar más de un par de electrones al centro metálico de un complejo, procedentes de átomos distintos del ligando y destinados a posiciones diferentes en la estructura geométrica.

Ligandos, son los grupos que están coordinados (enlazados) con el átomo central de un complejo.

Lípidos, son un tipo de sustancias naturales como las grasas y los aceites que tienen la propiedad de ser solubles en disolventes poco polares [tales como $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6 y $(C_2H_5)_2O$].

Líquido, es una forma o estado de la materia en la que los átomos o moléculas están próximos entre sí (aunque generalmente menos próximos que en un sólido). Un líquido ocupa un volumen definido, pero tiene la capacidad de fluir y adoptar la forma del recipiente que lo contiene.

Longitud de enlace (distancia de enlace), es la distancia entre los centros de dos átomos unidos por un enlace covalente.

Longitud de onda, es la distancia entre los máximos y mínimos sucesivos de un movimiento ondulatorio.

Manómetro, es un dispositivo utilizado para medir la presión de un gas, generalmente por comparación de la presión del gas con la presión barométrica.

Masa, describe la cantidad de materia en un objeto.

Masa atómica (peso), de un elemento es la media ponderada de las masas isotópicas de acuerdo con las abundancias naturales de los isótopos del elemento. La masa atómica se expresa con relación al valor de exactamente 12 u para un átomo de carbono-12.

Masa en reposo, es la masa de una partícula (por ejemplo, un electrón) cuando se encuentra prácticamente en reposo. La masa de una partícula aumenta cuando su velocidad se aproxima a la velocidad de la luz.

Masa fórmula, es la masa de una unidad fórmula de un compuesto, relativa a la masa de exactamente 12 u para el carbono-12.

Masa isotópica (*véase* **masa nuclídica).**

Masa molar, *M*, es la masa de un mol de átomos, unidades fórmula o moléculas de una sustancia.

Masa molecular, es la masa de una molécula relativa a la masa de exactamente 12 u para el carbono-12.

Masa nuclídica, es la masa, en unidades de masa atómica de un átomo individual, relativa a un valor arbitrariamente asignado de exactamente 12 u para la masa nuclídica del carbono-12.

Materia, es todo lo que ocupa espacio, tiene la propiedad denominada masa y muestra inercia.

Mecánica ondulatoria, es una formulación de la teoría cuántica basada en los conceptos de la dualidad onda de materia, el principio de incertidumbre de Heisenberg y el tratamiento de los electrones como una onda de materia. Las soluciones matemáticas de las ecuaciones de mecánica ondulatoria se denominan **funciones de ondas** (ψ).

Mecanismo de reacción, es un conjunto de etapas o procesos elementales que se proponen para una reacción química. El mecanismo debe ser consistente con la estequiometría y la ecuación de velocidad de la reacción global.

Membrana semipermeable, es un material que permite el paso de algunas especies en disolución mientras que impide el flujo de otras. Se trata de una película de material con agujeros submicroscópicos.

Metabolismo, es el conjunto de reacciones químicas que se producen en los seres vivos.

Metal, es un elemento cuyos átomos tienen pocos electrones en la capa electrónica más externa. Se pueden arrancar uno o más electrones de un átomo metálico sin demasiada dificultad, obteniéndose un ion positivo (catión). Los metales son generalmente maleables y dúctiles, de aspecto lustroso, y son capaces de conducir el calor y la electricidad.

Metales alcalinos, es el nombre de la familia de los elementos del Grupo 1 de la tabla periódica.

Metales alcalinotérreos, es el nombre de la familia de los elementos del Grupo 2 de la tabla periódica.

Metaloide, es un elemento que puede mostrar propiedades de metal y de no metal bajo condiciones adecuadas.

Metalurgia extractiva, se refiere al proceso de extracción de un metal a partir de sus minerales. Generalmente se produce en cuatro etapas. La **concentración**, separa el mineral de la ganga (mineral de desecho). La **tostación** convierte el mineral en el óxido del metal. La **reducción** (normalmente con carbón) convierte el óxido en el metal. El **afino** o purificación elimina las impurezas del metal.

Método aufbau, es un método para escribir las configuraciones electrónicas. Cada elemento se diferencia del que le precede en función del orbital al que se asigna un electrón adicional.

Método científico, es la secuencia general de actividades: observación, experimentación y formulación de hipótesis, leyes y teorías, que conducen al avance del conocimiento científico.

Método de enlace de valencia, método que considera el enlace covalente en función del solapamiento de los orbitales atómicos puros o híbridos. Las probabilidades electrónicas (o densidades de carga electrónicas) se concentran en la región del solapamiento.

Método de las velocidades iniciales, método que puede utilizarse para establecer el orden de una reacción a partir de una serie de medidas de las velocidades iniciales de reacción. Se varía la concentración inicial de un reactivo mientras se mantienen constantes las concentraciones iniciales de los restantes reactivos.

Mezcla coloidal, es una mezcla que contiene partículas de tamaño intermedio entre el de una disolución verdadera y una mezcla heterogénea ordinaria.

Mezcla, es cualquier muestra de materia que no es pura, es decir, que no es un elemento o compuesto. Al contrario que para una sustancia, la composición de una mezcla puede variarse. Las mezclas pueden ser *homogéneas* o *heterogéneas*.

Mezcla heterogénea, sus componentes se separan en zonas físicamente distintas que difieren en las propiedades y con frecuencia en la composición.

Mezcla homogénea (disolución), es una mezcla de elementos y/o compuestos que tiene una composición y propiedades uniformes en una muestra determinada. Sin embargo, la composición y propiedades pueden variar de una muestra a otra.

Mezcla racémica, es una mezcla que contiene cantidades iguales de los enantiómeros de una sustancia con actividad óptica.

Milímetro de mecurio (mmHg), es una unidad de presión, utilizada generalmente para gases. Por ejemplo, la presión atmosférica estándar es igual a la presión ejercida por una columna de mercurio de 760 mm.

Milimol, es la milésima parte de un mol (0,001 mol). Es muy útil en cálculos de valoraciones.

Moderador, sustancia que frena a los neutrones de gran energía resultantes de un proceso de fisión, de manera que sean capaces de producir más fisiones.

Mol, es una cantidad de sustancia que contiene ($6{,}02214 \times 10^{23}$) (la constante de Avogadro) átomos, unidades fórmula o moléculas.

Molalidad, *m*, es la concentración de una disolución expresada como cantidad de soluto, en moles, dividida por la masa de disolvente, en kg.

Molaridad, M, es la concentración de una disolución expresada como cantidad de soluto, en moles, por litro de disolución.

Molécula, es un grupo de átomos enlazados que se mantienen unidos por enlaces covalentes y existe como una entidad aparte. Una molécula es la entidad más pequeña con las proporciones características de los átomos constituyentes presentes en una sustancia.

Molécula no polar, es una molécula en la que coinciden los centros de la carga positiva y negativa. Es decir, en la molécula no hay separación neta de carga.

Molécula polar, molécula con una separación entre los centros de las cargas positiva y negativa de la molécula como un todo, consecuencia de la existencia de uno o más enlaces covalentes polares. Una molécula polar tiene un momento dipolar resultante no nulo.

Momento dipolar, *m*, es una medida del grado de separación que existe entre los centros de carga positiva y negativa en una molécula. La unidad utilizada para medir el momento dipolar es el **debye**, $3{,}34 \times 10^{-30}$ C m.

Monómero, es una molécula sencilla que es capaz de unirse a otras formando una molécula compleja de cadena larga denominada **polímero.**

Monosacárido, es una sola molécula sencilla que tiene las características estructurales de un hidrato de carbono. Se la puede denominar también azúcar simple.

Negro de carbón, es una forma amorfa de carbono, finamente dividida, obtenida por combustión incompleta de hidrocarburos.

Neutrones, son partículas fundamentales de la materia, sin carga eléctrica, que se encuentran en todos los núcleos atómicos excepto en el átomo de hidrógeno sencillo, protón, ^{1}H.

Niebla contaminante (*véase* **smog**).

No electrólito, es una sustancia que prácticamente no está ionizada, tanto en estado puro como en disolución.

No espontáneo, se refiere a un proceso que no tiene lugar de forma natural. Sólo se puede llevar a cabo un proceso espontáneo interviniendo desde el exterior del sistema, como al utilizar la corriente eléctrica para descomponer un compuesto químico (electrólisis).

No metal, se refiere a un elemento cuyos átomos tienden a adquirir unos pocos electrones formando iones negativos (aniones) con configuración electrónica de gas noble. Los átomos no metálicos también pueden modificar sus configuraciones electrónicas compartiendo electrones. Los no metales son en su mayor parte gases, líquidos (bromo) o sólidos de bajos puntos de fusión y son malos conductores del calor y la electricidad.

Notación de líneas en forma de trazos y líneas gruesas, es un método de expresar perspectivas tridimensionales para una estructura representada en un plano (*véase* la Figura 27.1).

Notación *spdf*, es un método para describir las configuraciones electrónicas en el que el número de electrones asignado a cada orbital se indica como superíndice. Por ejemplo, la configuración electrónica del Cl es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

Nucleido o **núclido,** término utilizado para designar un átomo con un determinado valor del número atómico y número másico. Se representa por el símbolo $^{A}_{Z}E$.

Nucleófilo, es un reactivo que busca un centro de carga positiva como posición de ataque en una reacción química.

Número atómico, Z, es el número de protones en el núcleo de un átomo. También es el número de electrones exteriores al núcleo de un átomo eléctricamente neutro.

Número de coordinación, es el número de posiciones alrededor de un átomo central al que pueden unirse los ligandos en la formación de un complejo. Aplicado a un sólido cristalino, el número de coordinación significa el número de átomos vecinos más próximos (o iones de carga opuesta) a un determinado átomo (o ion) en un cristal.

Número de neutrones, es el número de neutrones en el núcleo de un átomo. Es igual al número másico (*A*) menos el número atómico (*Z*).

Número de protones (*véase* **número atómico**).

Número másico, *A*, es la suma del número de protones y neutrones del núcleo de un átomo.

Números cuánticos, son números enteros cuyos valores deben especificarse al resolver las ecuaciones de la mecánica ondulatoria. Se necesitan tres números cuánticos distintos: el *número cuántico principal*, n; el *número cuántico del momento angular orbital*, l; y el *número cuántico magnético*, m_l. Los valores permitidos de estos números están relacionados entre sí.

Números mágicos, término utilizado para describir los números de protones y neutrones que confieren una estabilidad especial al núcleo atómico.

Octeto, término que designa el conjunto de *ocho* electrones de la capa electrónica más externa (de valencia) de un átomo en una estructura de Lewis.

Octeto incompleto, es un término utilizado para describir las situaciones en las que un átomo no adquiere ocho electrones en la capa más externa en una estructura de Lewis.

Oligosacáridos, son hidratos de carbono formados por un número de dos a diez unidades de monosacárido. (*Véase* también **azúcar**.)

Onda, es una perturbación que trasmite energía a través de un medio.

Onda estacionaria, es un movimiento ondulatorio que se refleja de vuelta sobre sí mismo, de manera que la onda tiene algunos puntos (nodos) que no experimentan movimiento. Un ejemplo típico es la vibración de una cuerda de guitarra pulsada y un ejemplo relacionado con éste es la descripción de los electrones como una onda de materia.

Orbital, función matemática utilizada para describir las regiones en un átomo con valores grandes de la densidad de carga electrónica o la probabilidad de encontrar al electrón. Los diferentes tipos de orbitales (*s, p, d, f*,...) se diferencian unos de otros en las formas de sus respectivas regiones de alta densidad de carga electrónica.

Orbital híbrido *sp*, es uno de los dos orbitales formados por la hibridación de un orbital *s* y un orbital *p*. Los dos orbitales forman un ángulo de 180°.

Orbital híbrido sp^2, es uno de los tres orbitales formados por la hibridación de un orbital *s* y dos orbitales *p*. Los orbitales híbridos forman entre sí ángulos de 120°.

Orbital híbrido sp^3 es uno de los cuatro orbitales formados por la hibridación de un orbital *s* y tres orbitales *p*. Los orbitales híbridos forman entre sí ángulos tetraédricos de 109,5°.

Orbital híbrido sp^3d, es uno de los cinco orbitales formados por la hibridación de un orbital *s*, tres orbitales *p* y un orbital *d*. Los cinco orbitales están dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

Orbital híbrido sp^3d^2, es uno de los seis orbitales formados por la hibridación de un orbital *s*, tres orbitales *p* y dos orbitales *d*. Los seis orbitales están dirigidos hacia los vértices de un octaedro regular.

Orbital híbrido, es uno de los orbitales de un grupo de orbitales idénticos reformulados a partir de orbitales atómicos puros, que se utilizan para describir algunos enlaces covalentes.

Orbital molecular antienlazante, describe las regiones de una molécula donde la probabilidad electrónica o densidad de carga entre dos átomos enlazados es baja.

Orbital molecular deslocalizado, describe una región de probabilidad electrónica o densidad de carga alta que se extiende sobre tres o más átomos.

Orbital molecular enlazante, describe las regiones de probabilidad electrónica o densidad de carga alta en la región internuclear entre dos átomos enlazados.

Orbital molecular no enlazante, es un orbital molecular que no contribuye ni a favor ni en contra de la formación del enlace en una molécula. (No afecta al orden de enlace.)

Orbitales degenerados, son orbitales que se encuentran en el mismo nivel de energía.

Orden de enlace, es la mitad de la diferencia entre el número de electrones en orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes en un enlace covalente. Un enlace simple tiene un orden de enlace 1; un enlace doble, 2; y un enlace triple, 3.

Orden de reacción, está relacionado con los exponentes de los términos de concentración en la ecuación de velocidad de una reacción química. El orden puede establecerse con respecto a un determinado reactivo (primer orden en A, segundo orden en B...) o puede tratarse del orden total. El orden total es la suma de los exponentes de los términos de concentraciones.

Ósmosis, es el flujo neto de moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable, desde la disolución más diluida (o desde el disolvente puro) hacia la disolución más concentrada.

Ósmosis inversa, es el paso de las moléculas del disolvente a través de una membrana semipermeable *desde la disolución hacia el disolvente puro*. Este paso se consigue aplicando a la disolución una presión superior a su presión osmótica.

Oxidación, proceso en que se "pierden" electrones y aumenta el estado de oxidación de algún átomo. (La oxidación sólo puede tener lugar en combinación con la reducción.)

Oxoácido, es un ácido en el que el átomo o átomos de hidrógeno ionizables están unidos a un átomo central a través de un átomo de oxígeno, es decir, E—O—H. Al átomo central se unen también más grupos —OH o átomos de O y, en algunos casos, átomos de H.

Oxoanión, es un anión poliatómico que contiene un no metal como Cl, N, P o S, en combinación con cierto número de átomos de oxígeno.

Par enlazante, es un par de electrones implicado en la formación de un enlace covalente.

Par iónico, es una asociación de un catión y un anión en disolución. Cuando se producen estas combinaciones pueden tener un efecto significativo sobre los equilibrios en disolución.

Par solitario, es un par de electrones de la capa de valencia de un átomo que *no* intervienen en la formación del enlace.

Paramagnética, término utilizado para una sustancia que tiene uno o más electrones desapareados en sus átomos o moléculas y es atraída por los campos magnéticos.

Partícula alfa (α), es una combinación de dos protones y dos neutrones idéntica al ion helio, es decir, $^4He^{2+}$. Las partículas alfa se emiten en algunos procesos de desintegración radiactiva.

Partícula beta (β^-), es un electrón emitido como resultado de la conversión de un neutrón en un protón en algunos núcleos atómicos que sufren desintegración radiactiva.

pascal (Pa), es una presión de 1 N/m^2.

Perfil de la reacción, es una representaciónn gráfica de una reacción química en la que se muestran las energías de los reactivos, del complejo o complejos activados y de los productos.

Período, es una fila horizontal de la tabla periódica. Todos los miembros de un período tienen átomos con el mismo valor del número cuántico principal más alto.

Peso, es la fuerza ejercida por un objeto situado en el campo gravitatorio (la "fuerza de la gravedad"). Los términos *masa* y *peso* suelen utilizarse indistintamente.

pH, es una designación abreviada para indicar el valor de $[H_3O^+]$ en una disolución. Se define como $pH = -\log[H_3O^+]$.

Pila galvánica (*véase* **célula voltáica**).

Pirometalurgia, es un método tradicional de metalurgia extractiva que utiliza materiales só-

lidos y secos, calentados a altas temperaturas. (*Véase* también **metalurgia extractiva** e **hidrometalurgia**.)

p*K*, es una designación abreviada para indicar una constante de ionización: $pK = -\log K$. Los valores de p*K* son útiles para comparar entre sí la fuerza de ácidos o bases.

pOH, es una designación abreviada para indicar el valor de $[OH^-]$ en una disolución. Se le define como $pOH = -\log[OH^-]$.

Polarizabilidad, propiedad que describe la facilidad con que se distorsiona la nube electrónica de un átomo o molécula en presencia de un campo eléctrico, es decir, la facilidad con que puede inducirse un momento dipolar.

Polimerización, es el proceso de obtención de una molécula gigante (polímero) a partir de unidades moleculares más sencillas (monómeros).

Polimerización en etapas, es un tipo de reacción de polimerización en el que los monómeros se unen entre sí eliminándose moléculas pequeñas. Por ejemplo, puede eliminarse una molécula de H_2O al reaccionar un átomo de H de un monómero con un grupo —OH de otro.

Polímero, es una molécula compleja, de cadena larga formada por muchas (cientos, miles) de unidades más pequeñas denominadas *monómeros*.

Polimorfismo, término relativo a la existencia de una sustancia sólida en más de una forma cristalina.

Polipéptido, polímero formado por la unión mediante enlaces peptídicos de un número grande de unidades aminoácido.

Polisacárido, es un hidrato de carbono (como el almidón o la celulosa) formado por más de diez unidades de monosacárido.

Porcentaje, es el número de partes de un constituyente en 100 partes del total.

Porcentaje en moles, es la fracción molar expresada como porcentaje, es decir, fracción molar × 100%.

Posiciones activas, son los lugares donde se produce la catálisis, ya sea sobre la superficie de un catalizador heterogéneo o en una enzima.

Positrón (β^+), es un electrón *positivo* emitido como resultado de la transformación de un protón en un neutrón en un núcleo radiactivo.

Potencial de célula, E_{cel}, es la diferencia de potencial (voltaje) entre los dos electrodos de una célula electroquímica.

Potencial de electrodo, es el potencial eléctrico que se produce en un electrodo metálico cuando una semirreacción de oxidación y otra de reducción ha alcanzado el equilibrio en la superficie del electrodo.

Potencial estándar de electrodo, $E°$, es el potencial eléctrico que existe en un electrodo cuando las formas oxidada y reducida de una sustancia están en sus estados *estándar*. Los datos de las tablas se refieren al proceso de reducción, es decir, los potenciales estándar de electrodo son potenciales estándar de reducción.

Potencial estándar de la célula, $E°_{cel}$, es el voltaje de una célula electroquímica en la que todas las especies están en sus estados estándar. (*Véase* también **potencial de la célula**.)

ppb (partes por mil millones), es el número de partes de un componente que hay en 10^9 partes del medio donde se encuentra.

ppm (partes por millón), es el número de partes de un componente que hay en un millón de partes del medio donde se encuentra.

ppt (partes por billón), es el número de partes de un componente que hay en 10^{12} partes del medio donde se encuentra.

Precipitación fraccionada, es una técnica en la que dos o más iones en disolución, capaces de precipitar con el mismo reactivo, se separan utilizando dicho reactivo.

Precipitado, es un sólido insoluble que se deposita de una disolución como resultado de una reacción química.

Precisión, es el grado de reproducibilidad de una medida de una magnitud, la concordancia entre los valores obtenidos al repetir la medida.

Presión, es una fuerza por unidad de área. En el caso de los gases se comprende mejor su significado pensando en la altura de una columna de líquido que puede ser mantenida por el gas.

Presión barométrica, es la presión de la atmósfera indicada por un barómetro.

Presión de vapor, es la presión ejercida por un vapor en equilibrio dinámico con su líquido a una temperatura dada.

Presión osmótica, es la presión que habría que aplicar a la disolución para detener el paso a través de una membrana semipermeable de moléculas de disolvente procedentes del disolvente puro.

Presión parcial, es la presión ejercida por un gas componente de una mezcla, independientemente de los otros gases presentes. Cada gas de la mezcla se expande hasta ocupar todo el recipiente y ejerce su propia presión parcial.

Primer orden, una reacción de primer orden es aquella en la que la suma de los exponentes de los términos de concentración en la ecuación de velocidad es 1.

Primer principio de la termodinámica, expresado como $\Delta U = q + w$, es un enunciado alternativo de la ley de conservación de la energía. (*Véase* también **ley de conservación de la energía**.)

Principio de exclusión de Pauli, principio que establece la imposibilidad de tener dos electrones sus cuatro números cuánticos iguales. Esta imposibilidad limita la ocupación de un orbital a dos electrones con los espines opuestos.

Principio de incertidumbre de Heisenberg, establece que, cuando se mide la posición y el momento de las partículas fundamentales de la materia, es inevitable la incertidumbre en las medidas.

Principio de Le Châtelier, establece que una acción que tiende a modificar la temperatura, presión o concentración de los reactivos en un sistema en equilibrio estimula una respuesta que contrarresta parcialmente la modificación, al establecerse una nueva situación de equilibrio.

Proceso bimolecular, es un proceso elemental que implica la colisión de dos moléculas.

Proceso cloro-sosa, implica la electrólisis de NaCl(aq) para producir NaOH(aq), Cl_2(g) y H_2(g).

Proceso de contacto, es un proceso de fabricación de ácido sulfúrico que tiene como reacción clave la oxidación de SO_2(g) a SO_3(g) en contacto con un catalizador.

Proceso de oxígeno básico, es el proceso principal utilizado para convertir el hierro impuro (arrabio) en acero.

Proceso elemental, es un proceso que altera de forma significativa la energía de una molécula, su geometría o produce una(s) nueva(s) molécula(s). Representa una etapa individual en un mecanismo de reacción.

Proceso espontáneo (natural), es el proceso que tiene lugar en un sistema que se deja por sí sólo. No hace falta ninguna acción exterior para que el proceso tenga lugar, aunque en algunos casos el proceso puede necesitar mucho tiempo.

Proceso Frasch, es un método de extracción de azufre a partir de depósitos bajo el agua. Se basa en la utilización de agua sobrecalentada para fundir el azufre.

Proceso Kroll, es un proceso industrial para obtener titanio metálico a partir de TiO_2. Las etapas clave son la conversión de TiO_2 en $TiCl_4$ y la reducción de $TiCl_4$ a Ti utilizando Mg como agente reductor.

Proceso reversible, es un proceso cuyo sentido puede ser invertido mediante una variación infinitesimal de una propiedad del sistema.

Proceso trimolecular, es un proceso elemental en un mecanismo de reacción en el que deben colisionar simultáneamente tres átomos o moléculas.

Proceso unimolecular, es un proceso elemental en un mecanismo de reacción en el que una sola molécula se disocia cuando acumula energía suficiente.

Producto iónico del agua, K_w, es el producto de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ en agua pura o en una disolución acuosa. Este producto tiene un único valor que depende sólo de la temperatura. A 25°C, $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$.

Producto iónico, Q_{sp}, se formula de la misma manera que una constante de producto de solubilidad, K_{sp}, pero con los términos de concentración de *no equilibrio*. La comparación entre Q_{sp} y K_{sp} sirve como criterio de precipitación a partir de una disolución.

Productos, son las sustancias formadas en una reacción química.

Propiedad extensiva, es una propiedad, como la masa o volumen, cuyo valor depende de la cantidad de la materia observada.

Propiedad física, es una característica que una sustancia puede mostrar sin que experimente un cambio en su composición.

Propiedad intensiva, propiedad *independiente* de la cantidad de materia implicada en la observación. La densidad y temperatura son ejemplos de propiedades intensivas.

Propiedad química, es la capacidad (o incapacidad) de una muestra de materia para participar en una determinada reacción química.

Propiedades, son las características o atributos que pueden utilizarse para distinguir una muestra de materia de otras.

Propiedades coligativas, descenso de la presión de vapor, descenso del punto de congelación, elevación del punto de ebullición, y presión osmótica, toman valores que dependen sólo del número de partículas de soluto en una disolución y no de la naturaleza de dichas partículas.

Proporciones estequiométricas, se refiere a las cantidades relativas de reactivos que coinciden con las razones molares obtenidas a partir de la ecuación ajustada de una reacción química. Por ejemplo, una mezcla de 2 mol de H_2 y 1 mol de O_2 está en proporciones estequiométricas y una mezcla de 1 mol de H_2 y 1 mol de O_2, no lo está, para la reacción $2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$.

Protección catódica, es un método de control de la corrosión en el que el metal que se va a proteger se une a un metal más activo que se corroe en su lugar. El metal protegido actúa como cátodo de una célula voltaica.

Proteína, es un polipéptido grande, es decir, que tiene una masa molecular de 10.000 u o más.

Protones, son partículas fundamentales con carga eléctrica positiva unidad que se encuentran en los núcleos de todos los átomos.

Puente salino, es un dispositivo (un tubo en forma de U, lleno con una disolución salina) utilizado para unir las dos semicélulas de una célula electroquímica. El puente salino permite el flujo de iones entre las dos semicélulas.

Punto crítico, se refiere a la temperatura y presión a la que un líquido y su vapor se hacen idénticos. Es la temperatura más alta de la curva de presión de vapor.

Punto de ebullición normal, es la temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es 1 atm. Es la temperatura a la que hierve el líquido cuando se encuentra en un recipiente abierto a la atmósfera a la presión de 1 atm.

Punto de equivalencia, de una valoración, es la situación en la que los reactivos se encuentran en proporciones estequiométricas. Reaccionan entre sí y no queda ningún reactivo en exceso.

Punto de fusión normal, es la temperatura a la que funde un sólido a la presión de 1 atm. Esta temperatura también se denomina **punto de solidificación** o **congelación normal**.

Punto final, se refiere al punto de una valoración en el que el indicador utilizado cambia de color. Un indicador elegido adecuadamente para una valoración debe tener su punto final tan próximo como sea posible al punto de equivalencia de la reacción de valoración.

Punto isoeléctrico, p*I*, de un aminoácido es el pH al que predomina la estructura dipolar o de "zwitterion".

Punto triple, son unas condiciones de temperatura y presión para las que coexisten en equilibrio tres fases de una sustancia (generalmente sólido, líquido y vapor).

Quelato, se forma por la unión de ligandos polidentados al átomo central de un ion complejo. Los quelatos son anillos de cinco o seis miembros que incluyen el átomo central y átomos de los ligandos.

Quiral, se refiere a una molécula con una estructura que no es superponible a su imagen especular. (*Véase* también **enantiómeros.**)

rad, es la cantidad de radiación capaz de depositar una energía de 1×10^{-2} J por kilogramo de materia.

Radiación electromagnética, es una forma de energía que se propaga como campos eléctricos y magnéticos perpendiculares entre sí. Incluye luz visible, infrarroja, ultravioleta, rayos X, y ondas de radio.

Radiactividad, es un fenómeno en el que núcleos atómicos inestables emiten partículas pequeñas de materia (partículas α o β) y/o radiación electromagnética (rayos γ).

Radical (*véase* **radical libre**).

Radicales libres, son fragmentos moleculares muy reactivos que contienen electrones desapareados.

Radio covalente, es la mitad de la distancia entre los centros de dos átomos que están unidos por enlace covalente. Es el radio atómico asociado con un elemento en sus compuestos covalentes.

Radio iónico, es el radio de un ion esférico. Es el radio atómico asociado con un elemento en sus compuestos iónicos.

Radio metálico, es la mitad de la distancia entre los centros de dos átomos adyacentes de un sólido metálico.

Rayos catódicos, son partículas con carga negativa (electrones) emitidos en el electrodo negativo (cátodo) al pasar electricidad a través de gases a presiones muy bajas.

Rayos gamma (*g*), son una forma de radiación electromagnética de alto poder de penetración emitidos por algunos núcleos radiactivos.

Reacción de adición, es una reacción en la que los átomos de un grupo funcional se unen a átomos de carbono en puntos de insaturación de moléculas de hidrocarburos alquenos y alquinos.

Reacción de condensación, es una reacción en la que dos moléculas se combinan por eliminación de una molécula pequeña (como H_2O) entre ellas.

Reacción de desproporción, es una reacción en la que una misma sustancia es oxidada y reducida.

Reacción de eliminación, es una reacción en la que se eliminan algunos átomos de posiciones adyacentes en una cadena hidrocarbonada para producir una molécula pequeña (por ejemplo, H_2O) y un enlace nuevo entre átomos de carbono.

Reacción de hidrogenación, es una reacción en la que los átomos de H se adicionan a enlaces múltiples entre átomos de carbono, convirtiendo los enlaces dobles carbono-carbono en enlaces sencillos y los enlaces triples carbono-carbono en enlaces dobles o sencillos. Por ejemplo, es una reacción que convierte un ácido graso insaturado en saturado.

Reacción de la termita, es una reacción de oxidación-reducción que utiliza aluminio me-

tálico en polvo como agente reductor para reducir un óxido metálico como el Fe_2O_3 a metal libre.

Reacción de neutralización, es aquella en que reaccionan un ácido y una base en proporciones estequiométricas, de manera que en la disolución final no hay exceso ni de ácido ni de base. Los productos son agua y una sal.

Reacción de orden cero, es una reacción que transcurre a una velocidad *independiente* de las concentraciones. La suma de los exponentes de las concentraciones en la ecuación de velocidad es igual a *cero*.

Reacción de oxidación-reducción, reacción en que se modifica el estado de oxidación de algunos átomos. La sustancia que contiene los átomos cuyo estado de oxidación *aumenta* se **oxida**. La sustancia que contiene los átomos cuyo estado de oxidación *disminuye* se **reduce**.

Reacción de polimerización en cadena, es un tipo de reacción que se inicia por la "apertura" de un doble enlace carbono-carbono. Las unidades monoméricas se añaden a radicales libres intermedios para formar un polímero de cadena larga.

Reacción de pseudo-primer orden, es una reacción de orden superior (por ejemplo, segundo orden) en la que se utilizan concentraciones iniciales muy grandes de todos los reactivos excepto uno, de manera que la reacción se comporta como si fuese de primer orden.

Reacción de segundo orden, es aquella en que los exponentes de las concentraciones en la ecuación de velocidad suman 2.

Reacción de sustitución nucleófila, es una reacción entre un nucleófilo y un electrófilo. El nucleófilo ataca un centro de carga positiva del electrófilo y el grupo saliente es expulsado desde otra posición.

Reacción global, es la transformación global o neta que tiene lugar en un proceso consistente en dos o más etapas.

Reacción química, es un proceso en el que un conjunto de sustancias (reactivos) se transforma en un nuevo conjunto de sustancias (productos).

Reacciones acopladas, son conjuntos de reacciones químicas que se producen juntas. Una (o más) de las reacciones tomada por separado es (son) *no espontánea(s)* y otra(s), *espontánea(s)*. La reacción neta es *espontánea*.

Reacciones consecutivas, son dos o más reacciones que se producen secuencialmente. Un producto de cada reacción se convierte en un reactivo de la siguiente reacción, hasta que se forma el producto final.

Reacciones de sustitución, son reacciones características de los alcanos y los hidrocarburos aromáticos. En estas reacciones se sustituye un átomo de H de la cadena o anillo por un grupo funcional.

Reacciones simultáneas, son dos o más reacciones que tienen lugar al mismo tiempo.

Reactivo limitante, en una reacción es el reactivo que se consume por completo. La cantidad de producto o productos formados depende de la cantidad de reactivo limitante.

Reactivos, son las sustancias que intervienen en una reacción química. Este término se utiliza para *todas* las sustancias implicadas en una reacción reversible, pero también puede utilizarse sólo para las sustancias que aparecen en el lado *izquierdo* de una ecuación química, las sustancias de partida. (Las sustancias en el lado *derecho* de la ecuación suelen denominarse productos.)

Reactor generador, es un reactor nuclear que crea más combustible nuclear del que consume, por ejemplo, convirtiendo ^{238}U en ^{239}Pu.

Reactor nuclear, es un dispositivo en el que se lleva a cabo la fisión nuclear como una reacción en cadena controlada. Es decir, los neutrones resultantes de una fisión producen la fisión de otros núcleos y así sucesivamente.

Reducción, es un proceso en el que se "ganan" electrones y disminuye el estado de oxidación de algún átomo. (La reducción sólo puede tener lugar en combinación con la oxidación.) (*Véase* **metalurgia extractiva.**)

Regla de Hund (regla de máxima multiplicidad), establece que, siempre que haya orbitales disponibles de igual energía, los electrones ocupan estos orbitales de forma individual antes de que se produzca cualquier emparejamiento de electrones.

Regla de Trouton, regla que establece que las entropías de vaporización de muchos líquidos en sus puntos de ebullición normales tienen aproximadamente el mismo valor: 87 $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$.

Regla del octeto, establece que el número de electrones asociado con los pares de electrones enlazantes y solitarios de cada símbolo de Lewis (excepto H) de una estructura de Lewis debe ser ocho (un **octeto**).

Relaciones diagonales, se refiere a las semejanzas que existen entre algunos pares de elementos de grupos y períodos diferentes de la tabla periódica, como el Li y Mg, Be y Al, y B y Si.

rem, es una unidad de radiación relacionada con el rad, pero que tiene en cuenta los efectos variables que producen en la materia biológica los diferentes tipos de radiación de la misma energía.

Rendimiento porcentual, es el porcentaje del rendimiento teórico de un producto que realmente se obtiene en una reacción química (*Véase* también **rendimiento real** y **rendimiento teórico.**)

Rendimiento real, es la cantidad *medida* de un producto que se obtiene en una reacción química. (*Véase* también **rendimiento teórico** y **rendimiento porcentual.**)

Rendimiento teórico, es la cantidad de producto que se *calcula* debe resultar de una reacción química. (*Véase* también **rendimiento real** y **rendimiento porcentual.**)

Resonancia, término utilizado cuando se pueden escribir para una especie dos o más estructuras de Lewis aceptables. La estructura verdadera es una combinación o *híbrido* de las diferentes estructuras contribuyentes.

Sal ácida, es una sal que contiene un anión que puede actuar como un ácido (dador de protones); por ejemplo, $NaHSO_4$ y NaH_2PO_4.

Sales, son compuestos iónicos en los que los átomos de hidrógeno de los ácidos han sido sustituidos por iones metálicos. Las sales se obtienen por la neutralización de los ácidos con las bases.

Saponificación, es la hidrólisis de un triglicérido con una base fuerte. Los productos son glicerina y un jabón.

Segundo principio de la termodinámica, principio que establece el sentido de cambio espontáneo. Uno de los enunciados del principio es que en todos los procesos espontáneos se produce un incremento de entropía en el universo.

Semicélula, es una combinación de un electrodo y una disolución. En el electrodo se establece un equilibrio de oxidación–reducción. Una célula electroquímica es una combinación de dos semicélulas.

Semiconductor, material caracterizado por una energía interbandas pequeña entre una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía.

Semirreacción, describe una parte de una reacción neta de oxidación-reducción, la oxidación o la reducción.

Serie de desintegración radiactiva, es una sucesión de etapas individuales por las que un isótopo radiactivo inicial (por ejemplo, ^{238}U) se transforma finalmente en un isótopo estable (por ejemplo, ^{206}Pb).

Serie espectroquímica, es un ordenamiento de los ligandos según su capacidad para producir un desdoblamiento del nivel de energía *d* de un ion metálico central en un ion complejo.

Serie homóloga, es un grupo de compuestos que se diferencian en la composición en algu-

na unidad constante, como —CH_2 en el caso de los alcanos.

Sílice, es un término utilizado para referirse a varias formas sólidas del dióxido de silicio, SiO_2.

Silicona, es un polímero orgánico con silicio que contiene enlaces O—Si—O.

Símbolo de Lewis, de un elemento es el símbolo químico del elemento rodeado por puntos que representan los electrones de valencia.

Símbolos químicos, son abreviaturas de los nombres de los elementos que constan de una o dos letras (p.e., N = nitrógeno, y Ne = neón).

Sistema, es la parte del universo seleccionada para su estudio termodinámico. (*Véase* también **sistema abierto**, **cerrado** y **aislado**.)

Sistema abierto, es el que puede intercambiar tanto materia como energía con sus alrededores.

Sistema aislado, es aquel que no intercambia ni energía ni materia con los alrededores.

Sistema cerrado, es aquel que puede intercambiar energía pero no materia con sus alrededores.

Sistema E, Z, es un sistema de nomenclatura utilizado para describir la forma en que los grupos sustituyentes están unidos a un enlace doble carbono-carbono.

Sistema inglés, es un sistema de medida en el que la unidad de longitud es la yarda, la unidad de masa es la libra, y la unidad de tiempo es el segundo.

Sistema métrico, es un sistema de medida en el que la unidad de longitud es el metro, la unidad de masa es el kilogramo (1 kg = 1000 g) y la unidad de tiempo es el segundo.

Sistema R, S, sistema utilizado para indicar la disposición espacial de los cuatro grupos unidos a un centro quiral y para proporcionar nombres distintos de los isómeros ópticos.

Smog, es el término general utilizado para referirse a la situación en la que el aire contaminado reduce la visibilidad, causa irritación en los ojos y dificultades para respirar y produce otros problemas para la salud más o menos graves. (*Véase* también **smog industrial** y **smog fotoquímico**.)

Smog fotoquímico, es la contaminación atmosférica resultante de reacciones en que intervienen la luz solar, óxidos de nitrógeno, ozono e hidrocarburos.

Smog industrial, es la contaminación del aire cuyos principales componentes son $SO_2(g)$, $SO_3(g)$, niebla de H_2SO_4 y humo.

S_N1, notación utilizada para una reacción de sutitución nucleófila con una etapa determinante de la velocidad que es unimolecular.

S_N2, notación utilizada para una reacción de sutitución nucleófila con una etapa determinante de la velocidad que es bimolecular.

Sobrepotencial (o **sobretensión**), es la diferencia entre el voltaje que hay que aplicar para producir una determinada reacción en un electrodo durante una electrólisis y el valor del voltaje calculado teóricamente.

Soldaduras, son aleaciones de bajo punto de fusión utilizadas para unir cables o piezas metálicas. Suelen tener metales como Sn, Pb, Bi y Cd.

Sólido, es una forma o estado de la materia caracterizada por un contacto muy próximo de los átomos y moléculas y, frecuentemente, por una disposición espacial muy ordenada. Un sólido tiene una forma definida y ocupa un volumen definido. (*Véase* también **cristal**.)

Sólido de red covalente, es una sustancia en la que los enlaces covalentes se extienden por todo el cristal, es decir, en la que los enlaces covalentes son a la vez fuerzas *intra*moleculares e *inter*moleculares.

Solubilidad, de un sustancia es la concentración de su disolución saturada.

Solubilidad molar, es la molaridad de soluto (mol L^{-1}) en una disolución saturada.

Soluto, es un componente de la disolución que se disuelve en un disolvente. Una disolución puede tener varios solutos, estando estos presentes en menor cantidad que el disolvente.

Subcapa, es un conjunto de orbitales del mismo tipo. Por ejemplo, los tres orbitales 2*p* constituyen la subcapa 2*p*.

Sublimación, es el paso de moléculas del estado sólido al estado gaseoso.

Subproductos, son sustancias que se obtienen junto con el producto principal en un proceso químico, bien sea a través de la reacción principal o de una reacción colateral.

Superfosfato, es una mezcla de $Ca(H_2PO_4)_2$ y $CaSO_4$ producida por la acción de H_2SO_4 sobre apatito.

Sustancia, es un elemento o un compuesto. Las sustancias se caracterizan por tener la composición y las propiedades uniformes en cualquier parte de una muestra determinada, o en muestras distintas de la misma sustancia.

Sustrato, es la sustancia sobre la que actúa una enzima en una reacción catalizada por enzimas. El sustrato se convierte en productos y la enzima se regenera.

Tabla ICE, se refiere a un formato para organizar los datos en un cálculo de equilibrio. La tabla se basa en las concentraciones iniciales de reactivos y productos, los cambios en las concentraciones para alcanzar el equilibrio y las concentraciones de equilibrio.

Tabla periódica, es un ordenamiento de los elementos por su número atómico. en el que los elementos con propiedades físicas y químicas semejantes aparecen agrupados en columnas verticales.

Temperatura, es una medida de la energía cinética molecular media de una sustancia (energía cinética traslacional para gases y líquidos y energía cinética vibracional para sólidos).

Temperatura Kelvin, es la temperatura *absoluta*. Es decir, la temperatura más baja posible es 0 K = −273,15 °C (la temperatura a la que cesa el movimiento molecular). La relación entre las temperaturas de las escalas Kelvin y Celsius viene dada por la expresión $T(K) = t(°C) + 273{,}15$.

Tensión superficial, es la energía o trabajo necesario para aumentar la superficie de un líquido.

Teoría, es un modelo o conjunto sistematizado de conceptos que permite explicar los fenómenos naturales y hacer predicciones sobre los mismos.

Teoría ácido-base de Arrhenius, teoría ácido-base en la que un ácido produce H^+ y una base produce OH^- en disolución acuosa.

Teoría cinético-molecular de los gases, es un modelo para describir el comportamiento de los gases. Se basa en un conjunto de hipótesis y proporciona ecuaciones que permiten calcular varias propiedades de los gases.

Teoría cuántica, teoría basada en la hipótesis que la energía se transfiere en forma de unidades diminutas y discretas denominadas cuantos. Siempre que tenga lugar una transferencia de energía debe implicar un **cuanto** en su totalidad.

Teoría de bandas, es una forma de la teoría de orbitales moleculares que describe el enlace en metales y semiconductores.

Teoría de Brønsted-Lowry, describe los ácidos como dadores de protones y las bases como aceptores de protones. Una reacción ácido-base implica la transferencia de protones desde un ácido a una base.

Teoría de colisiones, describe las reacciones en función de colisiones moleculares: la frecuencia de las colisiones, la fracción de moléculas activadas y la probabilidad de que las colisiones sean eficaces.

Teoría de la repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia (teoría RPECV), es una teoría utilizada para predecir las formas de las moléculas y iones poliatómicos que se basa en las repulsiones mutuas de los pares electrónicos de la capa de valencia del átomo central de la estructura.

Teoría de Lewis, se refiere a la descripción del enlace químico por medio de símbolos y estructuras de Lewis que siguen unas determinadas reglas.

Teoría de orbitales moleculares, teoría que describe los enlaces covalentes de una molécula considerando que se sustituyen los orbitales atómicos de los átomos que la componen por orbitales moleculares que pertenecen a la molécula como un todo. Hay un conjunto de reglas para asignar electrones a estos orbitales moleculares, obteniendo la estructura electrónica de la molécula.

Teoría del campo cristalino, describe el enlace en los complejos en función de las atracciones electrostáticas entre los ligandos y el núcleo del metal central. La atención se centra en el desdoblamiento del nivel de energía *d* del metal central.

Tercer principio de la termodinámica, principio que establece que la entropía de un cristal perfecto y puro es *cero* en el cero absoluto de temperatura, 0 K.

Tiocompuesto, compuesto en el que un átomo de S reemplaza a un átomo de O. Por ejemplo, la sustitución de O por S convierte el ion SO_4^{2-} a $S_2O_3^{2-}$ (ion tiosulfato).

torr, es una unidad de presión equivalente a la unidad milímetro de mercurio.

Tostación (*véase* **metalurgia extractiva**).

Trabajo, es una forma de transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores que puede expresarse como una fuerza que actúa a lo largo de una distancia.

Trabajo de presión-volumen, es el trabajo asociado con la expansión o compresión de gases.

Trans, es un término utilizado para describir isómeros geométricos en los que dos grupos están unidos en lados opuestos de un doble enlace de una molécula orgánica, o en vértices opuestos de un cuadrado en un complejo plano-cuadrado o en posiciones por encima y por debajo del plano central de un complejo octaédrico. (*Véase* también **isomería geométrica.**)

Transformación física, transformación que afecta a una o más propiedades físicas de una muestra de materia, sin que se modifique su composición.

Transmutación, es el proceso en el que un elemento se transforma en otro como resultado de un cambio que afecta a los núcleos de los átomos (como una desintegración radiactiva).

Trifosfato de adenosina (ATP), son los agentes implicados en la transferencia de energía en el metabolismo. La hidrólisis de ATP produce ADP, el ion HPO_4^{2-} y liberación de energía.

Triglicéridos, son ésteres de glicerina (1,2,3-propanotriol) y ácidos monocarboxílicos de cadena larga (ácidos grasos).

Troposfera, es la región de la atmósfera que se extiende desde la superficie terrestre hasta una altura de aproximadamente 12 km.

Unidad de masa atómica, u, se utiliza para expresar las masas de átomos individuales. Una unidad u es 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12.

Unidad fórmula, es el conjunto menor de átomos o iones con el que puede establecerse la fórmula empírica de un compuesto.

Unidades SI, son las unidades utilizadas para expresar las magnitudes medidas preferidas por varias agencias científicas internacionales. (*Véase* el Apéndice C.)

Valoración, es un procedimiento para llevar a cabo una reacción química entre dos disoluciones por medio de la adición controlada (desde una bureta) de una disolución a la otra. En una valoración debe buscarse el modo de localizar el punto de equivalencia, por ejemplo utilizando un indicador.

Vaporización, es el paso de moléculas del estado líquido al estado gaseoso.

Variación de energía Gibbs estándar, $\Delta G°$, es la variación de energía Gibbs de un proceso en el que todos los reactivos y productos están en sus estados estándar. La ecuación que relaciona la variación de energía Gibbs estándar con la constante de equilibrio es $\Delta G° = -RT \ln K_{eq}$

Variación de energía Gibbs, ΔG, es la variación de energía Gibbs que acompaña a un proceso y puede utilizarse para indicar la dirección de un proceso espontáneo. Para un proceso espontáneo a temperatura y presión constante, $DG < 0$. (*Véase* también **variación de energía Gibbs estándar.**)

Variación de entalpía, ΔH, es la diferencia de entalpía entre dos estados de un sistema. Si una reacción química se lleva a cabo a temperatura y presión constante y el trabajo se limita a trabajo presión-volumen, la variación de entalpía se denomina *calor de reacción a presión constante.*

Variación de entropía, ΔS, es la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema.

Velocidad cuadrática media, es la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las velocidades de todas las moléculas en una muestra gaseosa.

Velocidad de reacción instantánea, es la velocidad exacta de una reacción en un punto preciso de la reacción. Se obtiene a partir de la pendiente de una línea tangente en el gráfico concentración-tiempo.

Velocidad de una reacción química, describe la rapidez con la que se consumen los reactivos y se forman los productos, expresándose generalmente como variación de concentración por unidad de tiempo.

Velocidad inicial de una reacción, es la velocidad de una reacción inmediatamente después de que los reactivos se ponen en contacto.

Vida media, de una reacción es el tiempo necesario para que la mitad de un reactivo se consuma. En un proceso de desintegración nuclear es el tiempo necesario para que la mitad de los átomos presentes en una muestra experimenten la desintegración radiactiva.

Vidrio, es un sólido amorfo, transparente que consiste en iones Na^+ y Ca^{2+} en una red de aniones SiO_4^{4-}. Se obtiene fundiendo juntos una mezcla de carbonatos de sodio y calcio con arena.

Viscosidad, es una propiedad relacionada con la resistencia de un líquido a fluir. Su magnitud depende de las fuerzas intermoleculares atractivas y, en algunos casos, de las formas y tamaños de las moléculas.

Yeso cocido (yeso mate), $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, un hemihidrato de sulfato de calcio, se obtiene calentando el yeso, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$. Se utiliza mucho en la industria de la construcción.

Apéndice F
Respuestas de algunos ejercicios seleccionados

Observación: sus respuestas pueden diferir un poco de las que se dan aquí, dependiendo del número de etapas utilizadas para resolver el problema y de si se han redondeado los resultados intermedios.

CAPÍTULO 1

Ejemplos prácticos **1A.** Más alta **1B.** No: −15 °F = −26,1 °C **2A.** 1,46 g/mL **2B.** 2,76 g/mL **3A.** 135 g soln **3B.** 63,4 L etanol **4A.** 1,8 kg etanol **4B.** 0,856 g/mL **5A.** 21,3 **5B.** $1,1 \times 10^{6}$ **6A.** 26,7 **6B.** 15,6

Cuestiones de repaso **4.** (a) $1,55 \times 10^{7}$ g (b) 0,642 kg (c) 289,6 cm (d) 0,86 mm **5.** (a) 127 mL (b) 0,0158 L (c) 0,981 L (d) $2,65 \times 10^{6}$ cm^3 **6.** (a) 174 cm (b) 29 m (c) 644 g (d) 112 kg (e) 7,00 L (f) $3,52 \times 10^{3}$ mL **7.** (a) $1,00 \times 10^{6}$ m^2 (b) $1,00 \times 10^{4}$ cm^2 (c) $2,59 \times 10^{6}$ m^2 **8.** 102 °C. **9.** 90,0 mL de disulfuro de carbono **10.** 0,958 g/mL **11.** 13,6 g/mL **12.** (a) 502 g (b) 20,6 kg (c) 58,6 mL (d) 21,5 L **13.** 0,629 kg **14.** 24 g **15.** $7,92 \times 10^{3}$ g **16.** 3,69 kg **17.** (a) $8,950 \times 10^{3}$ (b) $1,0700 \times 10^{4}$ (c) $2,40 \times 10^{-3}$ (d) $4,7 \times 10^{-4}$ (e) $9,383 \times 10^{2}$ (f) $2,75482 \times 10^{5}$ **18.** (a) 0,0321 (b) 0,000808 (c) 0,001219 (d) 0,162 **19.** (a) Dos o tres (b) tres (c) dos (d) cinco (e) cuatro (f) de uno a cuatro (g) tres (h) de dos a ocho **20.** (a) 3985 (b) 422,0 (c) $1,860 \times 10^{5}$ (d) $3,390 \times 10^{4}$ (e) $6,321 \times 10^{6}$ (f) $5,047 \times 10^{-4}$ **21.** (a) $9,3 \times 10^{-4}$ (b) $2,2 \times 10^{-1}$ (c) $5,4 \times 10^{-1}$ (d) $3,098 \times 10^{3}$ **22.** (a) $1,0 \times 10^{5}$ (b) 1,0 (c) $4,46 \times 10^{-3}$ (d) $5,79 \times 10^{-3}$ **23.** $1,04 \times 10^{4}$ g **24.** $1,58 \times 10^{3}$ g

Ejercicios **25.** Nunca llega un momento en que la ley quede verificada con toda seguridad. **27.** Aunque las relaciones causa-efecto pueden ser difíciles de establecer ("Dios es astuto"), estas relaciones sí que existen ("pero Dios no es malvado"). **29.** Hacen falta: situación controlada, observaciones cuidadosas, modificación de parámetros, preferiblemente uno a uno. Los resultados deben ser reproducibles observándose variaciones que permitan formular una ley natural. **31.** (a) Física: (b) químico; (c) química; (d) física. **33.** (a) Heterogénea; (b) homogénea; (c) sustancia; (d) heterogénea. **35.** (a), Física: (b) químico: (c) física; (d) física. **37.** (a) $3,4 \times 10^{4}$ cm/s (b) $6,378 \times 10^{3}$ km (c) $7,4 \times 10^{-11}$ m (d) $4,6 \times 10^{5}$ **39.** (a) exacto (b) medido (c) medido (d) medido **41.** (a) $2,44 \times 10^{6}$ (b) $1,5 \times 10^{7}$ (c) 40,0 (d) $2,131 \times 10^{3}$ (e) $4,8 \times 10^{-3}$ **43.** (a) 115,76 mi/h (b) 2,80 mi/lb **45.** 2172 μg **47.** 1,5 m **49.** (a) 10. s (b) 9,8 m/s (c) 2,5 min **51.** 2,5 acres **53.** $2,25 \times 10^{4}$ kg/m^2 **55.** alta: 48 °C, baja: −8,3 °C **57.** No. 240 °F = 116 °C **59.** 35,1 °M y −59,2 °M **61.** 0,790 g/mL **63.** barra de hierro < lámina de aluminio < agua. **65.** 0,04 g/bola **67.** 0,9 L **69.** 12% A, 28% B, 47% C, 11% D y 3% F **71.** $8,61 \times 10^{3}$ g

Ejercicios avanzados y de recapitulación **76.** $5,5 \times 10^{8}$ tons **77.** 38,8 m **79.** (a) 4,9 mg m^{-2} h^{-1} (b) 46,6 años o ~50 años (1 cifra sig) **81.** (a) −40 °C (b) 160. °C (c) −19,1 °C (d) 335 °C **84.** 11 g mL^{-1} **85.** $2,0 \times 10^{6}$ kg

CAPÍTULO 2

Ejemplos prácticos **1A.** 0,529 g **1B.** 6,85 g **2A.** 0,301 g **2B.** 1,20 g de magnesio, 0,80 g de oxígeno **3A.** $^{109}_{47}Ag$ **3B.** 16p, 18e, 19n **4A.** 15,0001 u **4B.** 16,8308848 **5A.** Boro-11 **5B.** 7,5% litio-6 y 92,5% litio-7 **6A.** Li^+, S^{2-}, Ra^{2+}, F^-, I^-, Al^{3+} **6B.** Metales de los grupos principales: Na, Mg, Al; no metales de los grupos principales: S, Kr (gas noble), B, I, H; metaloides de los grupos principales: As, Si; metales de transición: U, Re **7A.** $3,05 \times 10^{21}$ **7B.** $1,20 \times 10^{21}$ **8A.** 248 g **8B.** $3,40 \times 10^{24}$ **9A.** $3,46 \times 10^{21}$ **9B.** 62,5%

Cuestiones de repaso **4.** 0,268 g de oxígeno. **5.** 4,720 g de cloruro de potasio. **6.** El producto de la combustión es dióxido de azufre gaseoso. **7.** 39,34% Na. **8.** (a) 0,066 g oxígeno/0,166 g óxido de magnesio, (b) 60,2% Mg **9.** (a) sí, 27,3% C; (b) 72,7% O **10.** Las proporciones de O y S en los compuestos son 3:2. **11.** Las proporciones de Cl y P en los compuestos son 3:5. **12.** No, se necesita saber las proporciones en que reaccionan los elementos. **14.** (a) $^{40}_{18}Ar$ < $^{39}_{19}K$ < $^{59}_{27}Co$ < $^{59}_{29}Cu$ < $^{120}_{48}Cd$ < $^{112}_{50}Sn$ < $^{122}_{52}Te$ (b) $^{39}_{19}K$ < $^{40}_{18}Ar$ < $^{59}_{29}Cu$ < $^{59}_{27}Co$ < $^{112}_{50}Sn$ < $^{122}_{52}Te$ < $^{120}_{48}Cd$ (c) $^{39}_{19}K$ < $^{40}_{18}Ar$ < $^{59}_{27}Co$ < $^{59}_{29}Cu$ < $^{112}_{50}Sn$ < $^{120}_{48}Cd$ < $^{122}_{52}Te$ **15.** (a) $^{60}_{27}Co$ (b) $^{32}_{15}P$ (c) $^{131}_{53}I$ (d) $^{35}_{16}S$ **16.** 59% neutrones **17.** ^{192}Ir **18.** argón **19.** (a) 2,914071 (b) 2,165216 (c) 18,50146 **20.** ^{81}Br = 80,917 u **21.** 39,948 u **22.** (a) In (b) como S: O, Se, no como S: Na, Ba (c) Cs (d) I (e) Xe (f) 15 (g) 2 **23.** Gas noble 118, metal alcalino 119 **24.** (a) $7,65 \times 10^{24}$ (b) $2,17 \times 10^{21}$ (c) $1,1 \times 10^{12}$ **25.** (a) 362 mol Fe (b) 646 g Kr (c) 20,1 mg Au (d) $9,49 \times 10^{24}$ Fe átomos **26.** 25,0 g N **27.** $8,7 \times 10^{18}$ átomos ^{204}Pb **28.** $1,5 \times 10^{3}$ g de aleación

Ejercicios **29.** No: el hierro y el oxígeno del aire se combinan formando óxido de hierro sólido y el dióxido de carbono se escapa de la cerilla que arde. **31.** 21,625 g antes y después de la reacción. **33.** Ambas muestras tienen 39,4% de Na ± 0,1%. **35.** 0,422 g. **37.** (a) 3 H (comp. A): 1 H (comp. B): 2 H (comp. C) (b) Comp. B es N_2H_2 (dado). Puede ser N_2H_6 (o NH_3) y C puede ser N_2H_4. **39.** 11% O **41.** Los rayos catódicos tienen las mismas propiedades independientemente de como se hayan producido. **43.** Todos los valores que se dan son múltiplos de *e*. **45.** (a) La razón es 1: $1,8 \times 10^{3}$ (b) para protón: $1,044 \times 10^{-8}$ g/C para electrón: $5,686 \times 10^{-9}$ g /C **47.** (a) 46p, 46e, 62n (b) 8,9919908. **49.** 106,906 u **51.** (a) $^{24}_{12}Mg^{2+}$ (b) $^{47}_{24}Cr$ (c) $^{228}_{90}Th$ **53.** Poco probable. las masas de protones, neutrones y electrones no son números enteros. **55.** 24,31 u **57.** 108,9 u **59.** 40,962 u **61.** (b) 72,6 u (2 cifras sig) **63.** (a) 1,954 mol Rb (b) $3,916 \times 10^{27}$ Fe átomos (c) $1,8 \times 10^{-10}$ g Ag (d) $3,15476 \times 10^{-23}$ g **65.** $2,00 \times 10^{21}$ **67.** (a) $1,4 \times 10^{-8}$ mol Pb/L (b) $8,4 \times 10^{12}$ Pb átomos/mL **69.** $4,38 \times 10^{22}$ átomos

Ejercicios avanzados y de recapitulación **74.** 3×10^{15} g cm^{-3} **77.** $^{27}Al^{3+}$ **79.** ^{210}Po **82.** 200,6 u **86.** $7,0 \times 10^{19}$ átomos ^{30}Si **89.** 50,1% Sn, 32,0% Pb, 17,9% Cd

Problemas de seminario **90.** Intervalo de 1 mg (similar a una buena balanza de laboratorio). **93.** $2,43 \times 10^{5}$ km^3 **94.** 159 ppm Rb

CAPÍTULO 3

Ejemplos prácticos **1A.** $1,5 \times 10^{22}$ iones **1B.** $4,0 \times 10^{3}$ g $MgCl_2$ **2A.** $3,69 \times 10^{21}$ **2B.** 9×10^{-3} $\mu mol/m^3$ (es decir, > que el límite detectable). **3A.** 17,1 g C **3B.** 132,0 mL **4A.** 40,001% C; 6,714% H; 53,284% O **4B.** 23,681% C; 3,180% H; 13,81% N; 18,32% P; 41,008% O **5A.** $C_6H_{10}O_3$ y $C_{12}H_{20}O_6$ **5B.** $C_3H_5O_2$ y $C_6H_{10}O_4$ **6A.** $C_7H_{14}O_2$ **6B.** C_4H_8S **7A.** 0 para S; +6 para Cr; +1 para Cl; −1/2 para O **7B.** +2 para S; +1 para Hg; +7 para Mn; 0 para C **8A.** Li_2O; SnF_2; Li_3N **8B.** Al_2S_3; Mg_3N_2; V_2O_3 **9A.** Yoduro de cesio; fluoruro de calcio; óxido de hierro(II); cloruro de cromo(III). **9B.** Hidruro de calcio; cloruro de cobre(I); sulfuro de plata; cloruro de mercurio(I). **10A.** Hexafluoruro de azufre; ácido nitroso; ácido hipobromoso; hidrogenocarbonato de calcio; sulfato de hierro(II). **10B.** Nitrato de amonio; tricloruro de fósforo; perclorato de plata; sulfato de hierro(III). **11A.** BF_3; $K_2Cr_2O_7$; H_2SO_4; $CaCl_2$ **11B.** $Al(NO_3)_3$; P_4O_{10}; $Cr(OH)_3$; HIO_3 **12A.** (a) No isómeros; (b) isómeros. **12B.** (a) isómeros; (b) no isómeros. **13A.** (a) Alcano; (b) cloroalcano; (c) ácido carboxílico; (d) alqueno. **13B.** (a) Alcohol; (b) ácido carboxílico y un alcohol; (c) ácido clorocarboxílico; (d) bromoalqueno. **14A.** (a) 2-propanol (b) 1-iodopropano (c) ácido 3-metilbutanoico (d) propeno **14B.** (a) 2-cloropropano (b) 1,4-diclorobutano (c) ácido 2-metil propanoico. **15A.** (a) $CH_3(CH_2)_5CH_3$; (b) CH_3CO_2H (c) $ICH_2(CH_2)_6CH_3$ (d) $CH_2(OH)(CH_2)_3CH_3$ **15B.** (a) CH_3CHCH_2 (b) $CH_2(OH)(CH_2)_3CH_3$ (c) CH_2ClCO_2H (d) $CH_3(CH_2)_4CO_2H$

Cuestiones de repaso **5.** (a) 20 átomos (b) $4,91 \times 10^{21}$ átomos (c) $2,195 \times 10^{25}$ F átomos **6.** (a) 675 g (b) 168 g (c) $4,64 \times 10^{3}$ g (d) 431 g **7.** (a) 0,134 mol Br_2 (b) 1,80 mol Br_2 (c) 70,7 mol Br_2 (d) 51,4 mol Br_2 **8.** (a) 149,2 u (b) 11 moles de átomos H (c) 60,055 g C (d) $2,73 \times 10^{27}$ C átomos **9.** 15,59% H **10.** 36,18 % O **11.** 40,53% H_2O **12.** (a) 64,07% Pb (b) 45,50% Fe (c) 2,72% Mg **13.** CH_3CH_2SH **14.** $C_4H_8O_3$ **15.** $NaC_5H_8NO_4$ **16.** $C_8H_8O_4$ **17.** (a) 75,71% C, 8,795% H, 15,50% O (b) $C_{13}H_{18}O_2$. **18.** CrO_3. **19.** SO_3 y S_2O **20.** (a) Pb^{2+}; (b) ion cobalto(III); (c) ion bario; (d) Cr^{2+}; (e) IO_4^-; (f) ion clorito; (g) Au^{3+}; (h) ion bisulfito o hidrogenosulfito; (i) HCO_3^-; (j)

CN^-. **21.** **(a)** bromuro de potasio; **(b)** cloruro de estroncio; **(c)** trifluoruro de cloro; **(d)** tetróxido de dinitrógeno; **(e)** pentacloruro de fósforo. **22.** **(a)** cianuro de potasio; **(b)** ácido hipocloroso; **(c)** sulfato de amonio; **(d)** iodato de potasio. **23.** **(a)** Zn = 0 **(b)** S = −2 **(c)** N = +4 **(d)** N = +3 **(e)** V = +4 **(f)** P = +5 **24.** **(a)** $MgBr_2$ **(b)** BaO **(c)** $Hg(C_2H_3O_2)_2$ **(d)** $Fe_2(C_2O_4)_3$ **(e)** $Sr(ClO_3)_2$ **(f)** $KHSO_4$ **(g)** NCl_3 **(h)** BrF_5 **25.** **(a)** ácido cloroso; **(b)** ácido sulfuroso; **(c)** ácido selenhídrico; **(d)** ácido nitroso; **26.** **(a)** HI(aq); **(b)** HNO_3; **(c)** H_3PO_4 **(d)** H_2SO_4 **27.** **(b)** 2-butanol **28.** **(c)** ácido butanoico

Ejercicios **29.** **(a)** H_2O_2 **(b)** CH_3CH_2Cl **(c)** P_4O_{10} **(d)** $CH_3CH(OH)CH_3$ **(e)** HCO_2H **31.** **(b)** CH_3CH_2Cl **(d)** $CH_3CH(OH)CH_3$ **(e)** HCO_2H **33.** 65 g SO_2 **35.** **(a)** 7,74 g **(b)** $1,90 \times 10^5$ g **(c)** 84,1 g **37.** **(a)** $4,58 \times 10^{-4}$ mol S_8 **(b)** $2,21 \times 10^{18}$ S átomos **39.** **(a)** falso; **(b)** verdadero; **(c)** falso; **(d)** falso **41.** **(a)** 8 átomos **(b)** 3 F/2 C **(c)** 1,402 Br/g F **(d)** bromo **(e)** 3,45 g **43.** 75,998% C, 12,755% H, 11,248% O **45.** **(a)** 40,765% Zr **(b)** 5,0004% Be **(c)** 33,659% Fe **(d)** 6,6635% S **47.** En orden de %Cr decreciente: CrO_3 < CrO_2 < Cr_2O_3 < CrO **49.** $C_{10}H_8$ **51.** **(a)** $C_{10}H_{16}O_2$ **(b)** $C_4H_8Cl_2S$ **53.** $C_{16}H_{18}N_2O_2$ **55.** 31 g/mol X más probablemente X es P **57.** 894 u **59.** **(a)** 90,51% C y 9,491% H **(b)** C_4H_5 **(c)** C_8H_{10} **61.** CH_4N. **63.** $C_{10}H_6$ **65.** 2,247 g H_2O **67.** **(a)** C = −4 **(b)** S = +4 **(c)** O = −1 **(d)** C = 0 **(e)** Fe = +6 **69.** Cr_2O_3, CrO_2 y CrO_3 **71.** **(a)** óxido de estroncio; **(b)** sulfuro de cinc; **(c)** cromato de potasio; **(d)** sulfato de cesio; **(e)** óxido de cromo(III); **(f)** sulfato de hierro(III); **(g)** hidrogenocarbonato de magnesio; **(h)** hidrogenofosfato de amonio; **(i)** hidrogenosulfito de calcio; **(j)** hidróxido de cobre(II); **(k)** ácido nítrico; **(l)** perclorato de potasio; **(m)** ácido brómico; **(n)** ácido fosforoso. 73. **(a)** disulfuro de carbono; **(b)** tetrafluoruro de silicio; **(c)** pentafluoruro de cloro; **(d)** pentóxido de dinitrógeno; **(e)** hexafluoruro de azufre; **(f)** hexacloruro de diyodo; **75.** **(a)** $Al_2(SO_4)_3$ **(b)** $(NH_4)_2Cr_2O_7$ **(c)** SiF_4; **(d)** Fe_2O_3 **(e)** C_3S_2 **(f)** $Co(NO_3)_2$ **(g)** $Sr(NO_2)_2$ **(h)** HBr(aq) **(i)** HIO_3 **(j)** PCl_2F_3 **77.** **(a)** $TiCl_4$ **(b)** $Fe_2(SO_4)_3$ **(c)** Cl_2O_7 **(d)** $S_2O_8^{2-}$ **79.** $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ **81.** 15 g $CuSO_4$ **83.** $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ **85.** idéntico **(a)**, **(e)**; isómeros **(a)**, **(b)**, **(d)** **87.** **(a)** $CH_3(CH_2)_4CH_3$ **(b)** HCO_2H **(c)** $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$ **(d)** $ClCH_2CH_3$ **89.** **(a)** metanol: CH_3OH; 32,04 u **(b)** 2-clorohexano; $CH_3(CH_2)_3CHClCH_3$; 120,6 u **(c)** ácido pentanoico; $CH_3(CH_2)_3CO_2H$; 102,1 u **(d)** 2-metil-1-propanol; $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$; 74,12 u

Ejercicios avanzados y de recapitulación **91.** $1,24 \times 10^{23}$ átomos ^{6}Li **95.** CH_4 **98.** 26,9 u **102.** $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ **105.** $C_{12}H_6Cl_4O$

Problemas de seminario **108.** **(a)** 5% N, 4,4% P, 4,2% K **(b)** (1) 60,6% P_2O_5 (2) 53,7% P_2O_5 **110.** **(a)** $4,7 \times 10^3$ m² **(b)** 2,5 nm **(c)** $5,8 \times 10^{23}$ moléculas

CAPÍTULO 4

Ejemplos prácticos

1A. **(a)** $2\,H_3PO_4 + 3\,CaO \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$

(b) $C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$

1B. **(a)** $4\,NH_3 + 7\,O_2 \longrightarrow 4\,NO_2 + 6\,H_2O$

(b) $6\,NO_2 + 8\,NH_3 \longrightarrow 7\,N_2 + 12\,H_2O$

2A. $4\,HgS + 4\,CaO \longrightarrow 3\,CaS + CaSO_4 + 4\,Hg$

2B. $2\,C_7H_6O_2S + 17\,O_2 \longrightarrow 14\,CO_2 + 6\,H_2O + 2\,SO_2$

3A. 2,64 mol O_2 **3B.** 8,63 mol Ag **4A.** 5,29 g Mg_3N_2 **4B.** 126 g H_2 **5A.** 0,126 g H_2 **5B.** 3,50 g O_2 **6A.** 3,34 cm³ **6B.** 0,79 g **7A.** 0,4 mg H_2(g) **7B.** 0,15 g CO_2 **8A.** 0,307 M **8B.** 0,524 M **9A.** 115 g **9B.** 50,9 g **10A.** 0,0675 M **10B.** 0,122 M **11A.** 18,1 mL **11B.** $2,00 \times 10^2$ mL; 4,96 g **12A.** 936 g PCl_3 **12B.** 1,86 kg $POCl_3$ **13A.** 3,8 g P_4 **13B.** 57 g O_2 **14A.** **(a)** 30,0 g CH_2O **(b)** 25,7 g CH_2O **(c)** 85,6%. **14B.** 93,7% de rendimiento **15A.** 41,8 g CO_2 **15B.** 69,0 g **16A.** $2,47 \times 10^3$ g HNO_3 **16B.** 0,0734 g H_2

Custiones de repaso

4. **(a)** $Na_2SO_4(s) + 4\,C(s) \longrightarrow Na_2S(s) + 4\,CO(g)$

(b) $4\,HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,Cl_2(g)$

(c) $PCl_5(l) + 4\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(aq) + 5\,HCl(aq)$

(d) $3\,PbO(s) + 2\,NH_3(g) \longrightarrow 3\,Pb(s) + N_2(g) + 3\,H_2O(l)$

(e) $Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_3(g)$

5. **(a)** $2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO$

(b) $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$

(c) $2\,C_2H_6 + 7\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 6\,H_2O$

(d) $Ag_2SO_4(aq) + BaI_2(aq) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\,AgI(s)$

6. **(a)** $C_7H_{16} + 11\,O_2 \longrightarrow 7\,CO_2 + 8\,H_2O$

(b) $C_4H_9OH + 6\,O_2 \longrightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O$

(c) $2\,HI(aq) + Na_2CO_3(aq) \longrightarrow$
$2\,NaI(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

(d) $3\,NaOH(aq) + FeCl_3(aq) \longrightarrow$
$Fe(OH)_3(s) + 3\,NaCl(aq)$

7. **(a)** y **(b)** El O atómico no es un producto. **(c)** KCl es el producto y no KClO. **8.** 3 y 4 son verdaderas. **9.** 4,84 mol $FeCl_3$ **10.** 17,0 g O_2 **11.** 35,8 g Cl_2 y 10,4 g P_4 **12.** **(a)** 5,32 mol O_2 **(b)** 323,1 g KO_2 **(c)** $6,35 \times 10^{24}$ O_2 moléculas **13.** **(a)** 0,408 M **(b)** 0,154 M **(c)** 1,53 M **(d)** 0,675 M **14.** **(a)** 319 mol **(b)** 20,0 g **(c)** 16,4 mg **15.** 373 g KCl en 5,00 L **16.** 169 mL **17.** 0,242 M **18.** 14,1 g $CaCO_3$ **19.** 14,9 mL **20.** 1,52 mol **21.** El HNO_3 es el reactivo limitante, por tanto el Cu no reacciona por completo. **22.** **(a)** 1,80 mol CCl_2F_2 **(b)** 1,55 mol CCl_2F_2 **(c)** 86,1% de rendimiento **23.** **(a)** 82,01 g C_6H_{10} **(b)** 78,0% de rendimiento **(c)** 156 g **24.** 68,0% $CaCO_3$

Ejercicios **25.**

(a) $Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 2\,Cr(l)$

(b) $CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$

(c) $3\,H_2(g) + Fe_2O_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Fe(l) + 3\,H_2O(g)$

(d) $NCl_3(g) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(g) + 3\,HOCl(aq)$

27. **(a)** $2\,C_4H_{10} + 13\,O_2 \longrightarrow 8\,CO_2 + 10\,H_2O$

(b) $2\,C_3H_7OH + 9\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 8\,H_2O$

(c) $HC_3H_3O_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O$

29. **(a)** $NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2\,H_2O(g)$ **(b)** $Na_2CO_3(aq) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

(c) $2\,CH_4(g) + 2\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(g)$

31. $2\,N_2H_4 + N_2O_4 \longrightarrow 4\,H_2O + 3\,N_2$

33. **(a)** 0,401 mol O_2 **(b)** 128 g $KClO_3$ **(c)** 44,0 g KCl **35.** 96,0 g Ag_2CO_3 **37.** 79,7% Fe_2O_3 **39.** 1,03 g H_2 **41.** NH_4NO_3 (reacción 1) **43.** **(a)** 1,753 M **(b)** 0,320 M **(c)** 0,206 M **45.** **(a)** 4,73 g **(b)** 44,1 mL **47.** 46%, en masa, de sacarosa. **49.** 0,0820 M **51.** dilución 20:1 (por ejemplo, un matraz de 100,0 mL y una pipeta de 5,00 mL). **53.** **(a)** 0,177 g **(b)** 0,562 g **55.** **(a)** 0,0693 mol **(b)** 2,91 M **57.** 59,4 mL **59.** 0,624 g **61.** 0,2649 M **63.** 24,0 g **65.** 143 g **67.** 10,5 g NH_3, 10,1 g exceso $Ca(OH)_2$ **69.** **(a)** 27,7 g **(b)** 17,1 g **(c)** 61,7% de rendimiento. **71.** 76 g **73.** En una reacción de síntesis puede renunciarse a un rendimiento alto para reducir costes. Un análisis requiere que no se pierda producto (100% de rendimiento). **75.** 474 g **77.** 74,4 mol **79.** $1,34 \times 10^3$ g

Ejercicios avanzados y de recapitulación

84. $3\,FeS(s) + 5\,O_2(g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 3\,SO_2(g)$ **87.** 0,2 cm³ **89.** 118 mL **90.** $9,1 \times 10^2$ L **92.** 7,25 M **94.** 24% Mg **99.** **(a)** $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$ **(b)** (100% reacción, O_2 limitante) produce 0,106 mol H_2, 2,275 mol H_2O. **(c)** 41,20 gramos de masa inicial y final **101.** ambos **(a)** y **(b)** **103.** 345 mL 1,29 M + 29 mL 0,775 M = 374 mL **108.** **(a)** $2\,C_3H_6 + 2\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,C_3H_3N + 6\,H_2O$ **(b)** 5,03 kg

Problemas de seminario **109.** 360 o ~ 4×10^2 peces

CAPÍTULO 5

Ejemplos prácticos **1A.** 0,340 M Cl^- **1B.** **(a)** $7,9 \times 10^{-3}$ M F^- **(b)** 3,1 kg CaF_2 **2A.** **(a)** $Al^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$ **(b)** no hay reacción **(c)** $Pb^{2+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$ **2B.** **(a)** $Al^{3+}(aq) + PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow AlPO_4(s)$ **(b)** $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$ **(c)** $Pb^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow PbCO_3(s)$

3A. $NH_3(aq) + HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow NH_4^+(aq) + C_2H_3O_2^-(aq)$

3B. $CaCO_3(s) + 2\,HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + Ca^{2+}(aq) + 2\,C_2H_3O_2^-(aq)$

4A. **(a)** no **(b)** sí **4B.** VO^{2+} se oxida, MnO_4^- se reduce **5A.** ox: $Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$; red: $2\,H^+ + 2e \longrightarrow H_2$; global: $2\,Al(s) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(aq) + 3\,H_2(g)$ **5B.** ox: $2\,Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$; red: $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$; global: $2\,Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2\,Cl^-(aq)$

6A. $MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l) + 5\,Fe^{3+}(aq)$

6B. $3\,UO^{2+}(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,UO_2^{2+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 4\,H_2O(l)$

7A. $S(s) + 2\,OH^-(aq) + 2\,OCl^-(aq) \longrightarrow SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) + 2\,Cl^-(aq)$

7B. $2\,MnO_4^-(aq) + 3\,SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 3\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,OH^-(aq)$

8A. es un agente reductor. **8B.** Au(s) es el agente reductor, O2(g) es el agente oxidante. **9A.** 0,1019 M **9B.** 0,130 M **10A.** 65,4% Fe **10B.** 0,03129 M

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** NaCl 0,10 M, compuesto iónico (electrolito fuerte) **(b)** C_2H_5OH, compuesto molecular (no electrolito) **5.** ácido fuerte: (e); ácidos débiles: (d), (f); bases fuertes: (b), (i); base débil: (g); sales: (a), (c), (h). **6.** La disolución de $Al_2(SO_4)_3$ tiene el valor más alto de $[SO_4^{2-}]$, 0,24 M. **7.** **(a)** 0,238 M K^+ **(b)** 0,334 M NO_3^- **(c)** 0,17 M Al^{3+} **(d)** 0,627 M Na^+ **8.** 200,0 mL de 0,035 M NaCl **9.** $3,04 \times 10^{-3}$ M OH^- **10.** 0,126 M K^+, 0,148 M Mg^{2+}, 0,422 M Cl^- **11.** $4,3 \times 10^2$ mg **12.** $BaSO_4(s)$ y $Al(OH)_3(s)$ **13.** $Ca(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2(g)$ $KHSO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow KCl(aq) + H_2O(l) + SO_2(g)$

14. **(a)** $Pb^{2+}(aq) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow PbBr_2(s)$ **(b)** no hay reaccion **(c)** $Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$ **(d)** $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CaCO_3(s)$ **(e)** $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$ **(f)** no hay reacción **15.** **(a)** $OH^-(aq) + HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + C_2H_3O_2^-(aq)$ **(b)** no hay reacción **(c)** $FeS(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow H_2S(g) + Fe^{2+}(aq)$ **(d)** $HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$ **(e)** $Mg(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)$ **(f)** no hay reacción **16.** Use $NH_3(aq)$ en la reacción: $Mg^{2+}(aq) + 2\,NH_3(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_4^+(aq)$ **17.** 13,3 mL **18.** 0,08683 M NaOH **19.** KOH es el reactivo limitante; el HCl está en exceso y la disolución es ácida. **20.** (a) **21.** **(a)** no es una ecuación redox; E.O. +2 para Mg, +4 para C, −2 para O y +1 para H en ambos miembros; **(b)** ecuación redox; E.O. para Cl, 0 ⟶ −1, para Br, −1 ⟶ 0; **(c)** ecuación redox; E.O. para Ag, 0 ⟶ +1, para N, +5 ⟶ +4; **(d)** no es una ecuación redox; E.O. +1 para Ag, +6 para Cr y −2 para O en ambos miembros. **22.** **(a)** el NO es el agente oxidante (E.O. de N, +2 ⟶ −3), el H2 es el agente reductor (E.O. de H, 0 ⟶ +1); no cambia E.O. de O, (−2 ⟶ −2); **(b)** el NO3− es el agente oxidante (E.O. de N, +5 ⟶ +2); el Cu es el agente reductor (E.O. de Cu, 0 ⟶ +2); no cambian E.O. de O, (−2 ⟶ −2) y E.O. de H (+1 ⟶ +1); **(c)** el Cl2 es a la vez el agente oxidante (E.O. de Cl, 0 ⟶ −1); y el reductor: Cl_2 (E.O. del Cl, 0 ⟶ +5); no cambia (E.O. del O, −2 ⟶ −2; E.O. del H, +1 ⟶ +1)

23. **(a)** Reducción:

$2\,SO_3^{2-}(aq) + 6\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow S_2O_3^{2-}(aq) + 3\,H_2O(l)$

(b) Reducción:
$2\,NO_3^-(aq) + 10\,H^+(aq) + 8\,e^- \longrightarrow N_2O(g) + 5\,H_2O(l)$
(c) Oxidación: $I^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 6\,e^-$
(d) Oxidación: $Al(s) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_4^-(aq) + 3\,e^-$
24. (a) $3\,Zn(s) + 2\,NO_3^-(aq) + 8\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,Zn^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$
(b) $4\,Zn(s) + NO_3^-(aq) + 10\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Zn^{2+}(aq) + NH_4^+(aq) + 3\,H_2O(l)$
(c) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 6\,Fe^{3+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$
(d) $2\,MnO_4^-(aq) + 6\,H^+(aq) + 5\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 5\,O_2(g)$
25. (a) $2\,MnO_2(s) + ClO_3^-(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,MnO_4^-(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$
(b) $2\,Fe(OH)_3(s) + 3\,OCl^-(aq) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow 2\,FeO_4^{2-}(aq) + 3\,Cl^-(aq) + 5\,H_2O(l)$
(c) $6\,ClO_2(aq) + 6\,OH^-(aq) \longrightarrow 5\,ClO_3^-(aq) + Cl^-(aq) + 3\,H_2O$
26. 0,03421 M $KMnO_4$
Ejercicios **27. (a)** Electrolito débil; **(b)** electrolito fuerte; **(c)** electrolito fuerte; **(d)** no electrolito; **(e)** electrolitro fuerte; **29. (a)** Electrolito fuerte-bromuro de bario **(b)** electrolito débil-ácido propiónico **(c)** electrolito débil-amoníaco. **31. (a)** $8{,}73 \times 10^{-4}$ M Ca^{2+} **(b)** $6{,}55 \times 10^{-3}$ M K^+ **(c)** $2{,}57 \times 10^{-4}$ M Zn^{2+} **33.** 14,7 mg Na^+/mL **35.** 0,732 M **37. (a)** No hay reacción **(b)** $Cu^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow CuCO_3(s)$ **(c)** $3Cu^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq) \longrightarrow Cu_3(PO_4)_2(s)$ **39. (a)** Use un sulfato soluble (como, K_2SO_4) para formar $BaSO_4(s)$. **(b)** Use agua (Na_2CO_3 es soluble). **(c)** Use un cloro soluble (como, KCl) para formar AgCl(s). **41. (a)** Añada $K_2SO_4(aq)$ a $Sr(NO_3)_2(aq)$: $Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow SrSO_4(s)$. **(b)** Añada NaOH(aq) a $Mg(NO_3)_2(aq)$: $Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$. **(c)** Añada $K_2SO_4(aq)$ a $BaCl_2(aq)$: $Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow BaSO_4(s)$; filtre el sólido del KCl(aq).
43. (a) $NaHCO_3(s) + H^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$
(b) $CaCO_3(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$
(c) $Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$
(d) reacción (c) y $Al(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$
(e) $NaAl(OH)_2CO_3(s) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + Na^+(aq) + 3\,H_2O(l) + CO_2(g)$
45. Como sal: $NaHSO_4(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + HSO_4^-(aq)$; Como ácido: $HSO_4^-(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(l) + SO_4^{2-}(aq)$
47. (a) No es posible, hay dos reducciones y ninguna oxidación; **(b)** Tampoco es posible, hay dos oxidaciones y ninguna reducción.
49. (a) $CH_4(g) + 4\,NO(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$
(b) $16\,H_2S(g) + 8\,SO_2(g) \longrightarrow 3\,S_8(s) + 16\,H_2O(g)$
(c) $10NH_3(g) + 3\,Cl_2O(g) \longrightarrow 6\,NH_4Cl(s) + 2\,N_2(g) + 3\,H_2O(l)$
51. (a) $10\,I^-(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + 16\,H^+(aq) \longrightarrow 5\,I_2(s) + 2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l)$
(b) $3\,N_2H_4(l) + 2\,BrO_3^-(aq) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 2\,Br^-(aq) + 6\,H_2O(l)$
(c) $Fe^{2+}(aq) + VO_4^{3-}(aq) + 6\,H^+(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + VO^{2+}(aq) + 3\,H_2O(l)$
(d) $3\,UO^{2+}(aq) + 2\,NO_3^-(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,UO_2^{2+}(aq) + 2\,NO(g) + H_2O(l)$
53. (a) $3\,CN^-(aq) + 2\,MnO_4^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 3\,CNO^-(aq) + 2\,MnO_2(s) + 2\,OH^-(aq)$
(b) $4[Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + N_2H_4(l) + 4\,OH^-(aq) \longrightarrow 4[Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + N_2(g) + 4\,H_2O(l)$
(c) $4\,Fe(OH)_2(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3(s)$
(d) $3\,C_2H_5OH(aq) + 4\,MnO_4^-(aq) \longrightarrow 3\,C_2H_3O_2^-(aq) + 4\,MnO_2(s) + OH^-(aq) + 4\,H_2O(l)$
55. (a) $S_2O_3^{2-}(aq) + 5\,H_2O(l) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + 8\,Cl^-(aq) + 10\,H^+(aq)$
(b) $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 3\,Sn^{2+}(aq) \longrightarrow 3\,Sn^{4+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$
(c) $S_8(s) + 12\,OH^-(aq) \longrightarrow 4\,S^{2-}(aq) + 2\,S_2O_3^{2-}(aq) + 6\,H_2O(l)$
(d) $As_2S_3(s) + 12\,OH^-(aq) + 14\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,AsO_4^{3-}(aq) + 3\,SO_4^{2-}(aq) + 20\,H_2O(l)$
57. (a) $SO_3^{2-}(aq)$: es el agente reductor; MnO_4^- es el agente oxidante; **(b)** $H_2(g)$ es el agente reductor; $NO_2(g)$ es el agente oxidante **(c)** $[Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$: es el agente reductor; $H_2O_2(g)$ es el agente oxidante. **59.** 0,1230 M NaOH **61.** 3,546 mL **63.** 0,077 M NaOH **65.** Hay más ácido que base, por tanto, es ácido. **67.** 34 mL base **69.** (d) **71.** 0,01968 M $KMnO_4$ **73.** 53,23% Fe. **75.** 3,70 g $Na_2C_2O_4$
Ejercicios avanzados y de recapitulación **79.** $3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,HPO_4^{2-}(aq) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 2\,H^+(aq)$ **82.** 108 ppm Mg **83.** 0,0874 L
88. (a) $2\,FeS_2(s) + 2\,H_2O(l) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 4\,SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq)$
(b) $14\,Fe^{3+}(aq) + FeS_2(s) + 8\,H_2O(l) \longrightarrow 15\,Fe^{2+}(aq) + 2\,SO_4^{2-}(aq) + 16\,H^+(aq)$
91. 44,6 g $Cl_2(g)$ **93.** $5{,}0 \times 10^2$ g ClO_2 **95.** 45,8 g $NaHSO_3$ en etapa 1; 1,0 L de solución en etapa 2
Problemas de seminario **96.** $x = 1{,}07$ **97.** 91,0% MnO_2

CAPÍTULO 6

Ejemplos prácticos **1A.** 760 mmHg **1B.** 1,39 g/cm^3 **2A.** 756,0 mmHg **2B.** 93 mm **3A.** 139 torr **3B.** 346 g (la presión no depende del área de la sección de la pesa) **4A.** 4,40 L **4B.** 317 mm Hg **5A.** $1{,}97 \times 10^3$ K **5B.** 79. °C **6A.** 59,0 g **6B.** 65,2 L **7A.** 24,4 L **7B.** 464 K **8A.** 2,11 mol **8B.** $5{,}59 \times 10^{24}$ moléculas **9A.** 2,11 mL **9B.** 0,383 g **10A.** 86,5 g/mol **10B.** NO **11A.** 0,162 g/L **11B.** 382 K **12A.** 35,6 g Na_3N **12B.** 0,619 g Na(l) **13A.** 1,25 L **13B.** 150. L **14A.** 13 atm **14B.** 5,5 atm **15A.** 0,0348 atm $H_2O(g)$, 2,47 atm $CO_2(g)$ **15B.** 584 mmHg N_2, 157 mmHg O_2, 0,27 mmHg CO_2, 7,0 mmHg Ar **16A.** 0,00278 mol **16B.** 0,395 L **17A.** $NH_3(g)$: 661 m/s **17B.** 76,75 K **18A.** $2{,}1 \times 10^{-4}$ mol **18B.** 28,2 s **19A.** $1{,}90 \times 10^2$ g/mol **19B.** 52,3 s **20A.** $Cl_2(g)$ **20B.** $Cl_2(g)$
Cuestiones de repaso **4. (a)** 0,968 atm; **(b)** 0,766 atm; **(c)** 1,17 atm; **(d)** 2,22 atm. **5. (a)** 748 mmHg; **(b)** 928 mmHg; **(c)** 10,4 ft Hg **6.** 753 mmHg **7. (a)** 52,8 L; **(b)** 7,27 L **8. (a)** $1{,}10 \times 10^3$ mL; **(b)** $7{,}50 \times 10^2$ mL **9.** 576 °C **10.** 42,7 L C_2H_2 **11.** 79,03 L Cl_2 **12.** PF_3 **13.** $5{,}32 \times 10^4$ mL **14.** 2,74 atm **15.** 103 g/mol **16.** 1,75 g/L **17.** 1,25 L $H_2(g)$ **18.** 519 L $CO_2(g)$ **19.** 5,59 L **20.** 6,1 L **21. (a)** 737 mmHg; **(b)** 97,5%; **(c)** 0,115 g O_2 **22.** (1) **23.** 18,6 s **24.** (3)
Ejercicios **25.** 11,4 m **27.** 976 mmHg **29.** 1,03 kg cm^{-2} **31.** 50,6 atm **33. (a)** 1° $\longrightarrow$ 2 °C: aumenta 0,37%; 10 $\longrightarrow$ 20°C: disminuye 3,5%. El volumen se duplica cuando la temperatura en Kelvin se duplica. **35. (a)** 41,8 mg PH_3 **(b)** $7{,}41 \times 10^{20}$ moléculas **37.** El aire de la bolsa se expande a las bajas presiones existentes a mayores altitudes. **39.** 4,30 L **41.** 4,89 g **43.** 2,29 atm **45.** $1{,}41 \times 10^3$ °C **47.** C_4H_8 **49. (a)** 55,8 g mol^{-1} **(b)** C_4H_8 **51.** $1{,}22 \times 10^3$ mmHg **53. (a)** 1,18 g L^{-1} **(b)** 1,80 g L^{-1}. 11, El globo lleno de CO_2 tiene una densidad mayor que el globo lleno con aire a 25 °C, por tanto el globo con CO_2 no ascenderá. **55.** F_2 **57.** 378 L O_2 **59.** $3{,}3 \times 10^7$ L **61.** 109 mL **63.** $2{,}06 \times 10^3$ g **65. (d)** **67. (a)** 842 mmHg **(b)** P_{hexano} = 89,5 mmHg; P_{N_2} = 752 mmHg **69. (b)** **71.** 2,37 L **73.** 751 mmHg **75.** 326 m/s **77.** 7,83 u **79.** $1{,}51 \times 10^3$ K **81.** 0,00473 mol **83. (a)** 1,07; **(b)** 1,05; **(c)** 0,978; **(d)** 1,004 **85. (a)** P_{ideal} = 15,3 atm, P_{vdw} = 14,1 atm; **(b)** P_{ideal} = 19,4 atm, P_{vdw} = 18,3 atm; **(c)** P_{ideal} = 27,6 atm, P_{vdw} = 26,8 atm
Ejercicios avanzados y de recapitulación **90.** C_4H_8 **91.** 0,364 atm **94.** 2,24 atm **95. (a)** 12,5 atm **(b)** 0,373 atm **97.** 153 mmHg **98.** 19,9% He **100.** 22,0 L **104.** 1,95% H_2O en masa **106.** V = 7,39 L **109.** 30,1% Mg, 69,9% Al
Problemas de seminario **112.** X = oxígeno (16 u); fluoruro de nitrilo = 2 átomos de O; fluoruro de nitrosilo = 1 átomo de O; fluoruro de tionilo = 1 átomo de O; fluoruro de sulfurilo = 2 átomos de O.

CAPÍTULO 7

Ejemplos prácticos **1A.** 32,7 kJ **1B.** 4,89 kJ **2A.** $3{,}0 \times 10^2$ g **2B.** 37,9 °C **3A.** $-3{,}83 \times 10^3$ kJ/mol **3B.** 6,26 kJ/°C **4A.** 65,2 kJ/mol **4B.** 33,4 °C **5A.** 114 J de trabajo realizado por el sistema. **5B.** Se realiza un trabajo de 14,6 kJ sobre el sistema. **6A.** $+1{,}70 \times 10^2$ J **6B.** 179 J de trabajo realizado por el sistema. **7A.** 60,6 g **7B.** Se desprende un calor de 0,15 kJ. **8A.** 3,31 kJ absorbidos **8B.** 1,72 kg $H_2O_{(s)}$ **9A.** −125 kJ **9B.** −2006 kJ **10A.** 6 C(grafito) + 13/2 $H_2(g)$ + $O_2(g)$ + 1/2 $N_2(g) \longrightarrow C_6H_{13}O_2N(s)$ **10B.** el doble del valor de la Tabla 7.2 cambiado de signo: +92,22 kJ **11A.** −1367 kJ/mol **11B.** $-2{,}5 \times 10^3$ kJ/mol fuel **12A.** −1273 kJ/mol **12B.** −184 kJ/mol **13A.** −112,3 kJ/mol AgI **13B.** −505,8 kJ/mol
Cuestiones de repaso **4. (a)** +68,5 kcal; **(b)** −177 kJ **5. (a)** 39,5 °C; **(b)** 57 °C **6. (a)** 1,7 J g^{-1} °C^{-1}; **(b)** 21,9 °C **7.** +49,1 kJ **8.** 0,450 J g^{-1} °C^{-1} **9.** 46 °C **10. (a)** 0 J; **(b)** −236 J; **(c)** +133 J; **(d)** −416 J **11. (a)** $-2{,}22 \times 10^3$ kJ/mol; **(b)** $-5{,}90 \times 10^3$ kJ/mol; **(c)** $-1{,}82 \times 10^3$ kJ/mol **12.** 4,98 kJ/°C **13. (a)** 23,82 °C; **(b)** 29,60 °C **14.** $C_5H_{10}O_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 5\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l)$ $\Delta H = -2{,}34 \times 10^3$ kJ/mol **15.** −284 kJ/mol Zn **16. (a)** endotérmico; **(b)** +18 kJ/mol **17.** 26,0 °C **18. (a)** $N_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow N_2O(g)$; **(b)** S (rómbico) + $O_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow SO_2Cl_2(l)$; **(c)** $CH_3CH_2COOH(l) + \frac{7}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$ **19. (a)** 65,59 kJ; **(b)** $3{,}65 \times 10^3$ kJ; **(c)** $1{,}45 \times 10^3$ kJ **20.** +30,74 kJ. **21.** −282,97 kJ. **22.** −290. kJ **23.** $\Delta H_{rxn} = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 - 3\Delta H_3$ **24. (a)** −55,7 kJ; **(b)** −1124 kJ **25.** +30,6 kJ **26.** −206,0 kJ/mol
Ejercicios **27. (a)** Zn: 0,385 J g^{-1} °C^{-1}; **(b)** Pt: 0,13 J g^{-1} °C^{-1}; **(c)** Al: 0,905 J g^{-1} °C^{-1} **29.** $5{,}4 \times 10^2$ °C **31.** 24,0 °C **33.** $2{,}3 \times 10^1$ J mol^{-1} °C^{-1} **35.** $-2{,}49 \times 10^3$ kJ **37. (a)** 504 kg; **(b)** $-6{,}21 \times 10^2$ kJ; **(c)** $2{,}90 \times 10^3$ L **39.** $1{,}4 \times 10^2$ kJ **41. (a)** -5×10^1 kJ/mol; **(b)** Utilice más soluto y menos agua para aumentar ΔT **43.** $4{,}2 \times 10^2$ g **45.** −56 kJ/mol **47.** 39,6 g **49.** 2 g **51.** 7,72 kJ/°C **53.** 5,23 °C **55. (a)** 3,4 L atm; **(b)** $3{,}5 \times 10^2$ J; **(c)** 83 cal **57.** No se realiza trabajo, no hay movimiento. **59. (a)** No se realiza trabajo de presión-volumen. **(b)** $\Delta n_{gas} = -1$ mol; : los alrededores realizan trabajo sobre el sistema. **(c)** $\Delta n_{gas} = +1$ mol: el sistema realiza trabajo sobre los alrededores. **61. (a)** 0 J **(b)** −562 J **(c)** 0,08 kJ. **63. (a)** Sí, el gas realiza trabajo (w < 0). **(b)** Sí, el gas absorbe energía en forma de calor de modo que q = −w **(c)** la temperatura del gas no cambia **(d)** $\Delta U = 0$ (la temperatura es constante). **65.** Imposible: la expansión isoterma de un gas ideal tiene $\Delta U = 0$ **67.** (c) **69. (a)** −2008 kJ/mol **(b)** $\Delta H = -2012$ kJ/mol **71.** −217,5 kJ **73.** −747,5 kJ. **75.** −35,8 kJ. **77.** Algunos compuestos son más estables que sus elementos y otros son menos estables. Para un compuesto no es probable. $\Delta H_f^\circ = 0$ porque el compuesto tendría la misma estabilidad que los elementos que lo forman. **79.** +202,4 kJ **81.** −1367 kJ **83.** −102,9 kJ **85.** −55 kJ **87.** $2{,}40 \times 10^4$ kJ

Ejercicios avanzados y de recapitulación **90.** 3,5°C **91.** $-1{,}95 \times 10^3$ kJ/mol $C_6H_8O_7$ **97.** El gas obtenido por fermentación de residuos sólidos produce más calor por litro en condiciones estándar que el gas de carbón. **100.** 69,1% eficiencia **101.** 303 g $C_6H_{12}O_6$ **103.** 87,0% CH_4, 13,0% C_2H_6 (en volumen) **106.** $C_2H_6O + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$, $\Delta H = -1451$ kJ/mol **107.** 69 s **108.** −12 J

Problemas de seminario **111.** **(a)** calor específico = 0,0113 + (23,9/masa atómica); **(b)** 110 u; **(c)** 62 u, probablemente Cu. **112.** **(a)** 45,0 mL de NaOH(ac) 1,00 M y 15,0 mL de ácido cítrico 1,00 M; **(b)** el calor máximo se libera cuando los reactivos están en proporciones estequiométricas; **(c)** $H_3C_6H_5O_7(aq) + 3\ OH^-(aq) \longrightarrow 3\ H_2O(l) + C_6H_5O_7^{3-}(aq)$ **115.** **(a)** Aproximadamente 148 J; **(b)** 11 rectángulos bajo la curva a intervalos de 0,10 atm desde 2,40 atm (1,02 L) hasta 1,30 atm (1,88 L); el trabajo total realizado es la suma de las áreas de los 11 rectángulos; **(c)** trabajo máximo = −152 J; **(d)** el trabajo máximo de compresión es el de una compresión de una sola etapa a 2,40 atm, es decir, 209 J; el trabajo mínimo es el opuesto de (c), +152 J; **(e)** $\Delta U = 0$; el valor de q es el opuesto del trabajo calculado en (d); **(f)** el valor de q/T para el proceso descrito en (c) es ΔS, el cambio de la función de estado entropía (S), introducida en el Capítulo 20.

CAPÍTULO 8

Ejemplos prácticos **1A.** 535 L **1B.** $7{,}5 \times 10^2$ L **2A.** $2\ PbO_2(s) + 4\ HNO_3(aq) \longrightarrow 2\ Pb(NO_3)_2(aq) + O_2(g) + 2\ H_2O(l)$ **2B.** $4\ Zn(s) + 10\ HNO_3(aq) \longrightarrow 4\ Zn(NO_3)_2(aq) + NH_4NO_3(aq) + 3\ H_2O(l)$ **3A.** Cátodo: $2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(aq)$. Ánodo: $4\ OH^-(aq) \longrightarrow O_2(g) + 2\ H_2O + 4\ e^-$ **3B.** $2\ Li_2O_2(s) + 2\ CO_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2CO_3(s) + O_2(g)$.

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** Ozono; **(b)** N_2O; **(c)** KO_2; **(d)** hidruro de calcio; **(e)** nitruro de magnesio; **(f)** K_2CO_3; **(g)** $(NH_4)H_2PO_4$ **5.** **(a)** $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$ y $CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$; **(b)** C casi puro; **(c)** $CO(NH_2)_2$; **(d)** principalmente $CaCO_3$; **(e)** una mezcla de CO(g) y $H_2(g)$, producido por conversión de un hidrocarburo mediante vapor. **6.** **(a)** NO_2; **(b)** KO_2; **(c)** N_2O; **(d)** CaH_2; **(e)** CO **7.** **(a)** $2\ KClO_3(s) \xrightarrow{\text{calor/MnO}_2} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$; **(b)** $NH_4NO_3(s) \xrightarrow{200\text{-}260\ °C} N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$; **(c)** $Zn(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$; **(d)** $CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$ **8.** NO_2; N está en el estado de oxidación +4. **9.** **(a)** $LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow Li^+(aq) + OH^-(aq) + H_2(g)$; **(b)** $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} CO(g) + H_2(g)$; **(c)** $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$ **10.** **(a)** $Mg(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$; **(b)** $NH_3(g) + HNO_3(aq) \longrightarrow NH_4NO_3(aq)$; **(c)** $MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; **(d)** $NaHCO_3(s) + HC_2H_3O_2(aq) \longrightarrow NaC_2H_3O_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$ **11.** $H_2SO_4(aq) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$ **12.** (8.4) $NH_3(g)$ es el agente reductor, $O_2(g)$ es el agente oxidante; (8.8) $NO_2(g)$ es el agente reductor y también el agente oxidante; (8.16) C8H18(l) es el agente reductor, $O_2(g)$ es el agente oxidante; (8.21) $CaH_2(s)$ es el agente reductor, $H_2O(l)$ es el agente oxidante. **13.** $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$ **14.** $Fe_3O_4(s) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ H_2O(g)$ **15.** $3\ Cu(s) + 2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 3\ Cu^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$. **16.** $2\ KClO_3(s) \xrightarrow{\text{calor/MnO}_2} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$; se produce el gas oxígeno molecular, $CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g)$; se forma el gas dióxido de carbono, $NH_4NO_3(s) \xrightarrow{200\text{-}260\ °C} 2\ H_2O(g) + N_2O(g)$; se forma el gas monóxido de dinitrógeno. **17.** **(a)** Compuestos NOx producidos por los motores de combustión interna. **(b)** El NO y los clorofluorocarbonos reaccionan con el O_3 en las capas altas de la atmósfera. **(c)** Resultado del aumento de los niveles de $CO_2(g)$ atmosférico como consecuencia de la utilización de combustibles con carbono (y la deforestación). **18.** Los convertidores catalíticos son dispositivos para controlar la contaminación, contienen un catalizador de oxidación para convertir el CO e hidrocarburos en CO_2 y agua y un catalizador de reducción que reduce el NO a N_2. **20.** Ventajas: el H_2 es un combustible más eficiente y que no contamina; permite destinar los hidrocarburos a la producción de plásticos y lubricantes. Inconvenientes: el H_2 es caro y difícil de almacenar, debe mantenerse alejado de los agentes oxidantes.

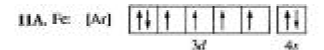
Ejercicios **21.** Según la ley de los gases ideales ($V = nRT/P$), los volúmenes medidos a la misma T y P son proporcionales al número de moles. **23.** **(a)** $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$; **(b)** $4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{850\ °C/Pt} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$; **(c)** $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ y $3\ NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$. **25.** $4\ HNO_3(l) \longrightarrow 2\ N_2O_5(g) + 2\ H_2O(l) + O_2(g)$ **27.** $3{,}32 \times 10^{10}$ kg N_2 **29.** 6×10^7 kg NO_x liberados. **31.** **(a)** $2\ HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\ Hg(l) + O_2(g)$; **(b)** $2\ KClO_4(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\ KClO_3(s) + O_2(g)$. **33.** CO_2 **35.** 3×10^{-5} mmHg **37.** Se producen 2 moles de $H_2(g)$ por cada mol de $O_2(g)$. **39.** $7{,}8 \times 10^7$ L aire **41.** 0,40 g/L **43.** **(a)** $2\ C_6H_{14}(l) + 19\ O_2(g) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 14\ H_2O(l)$; **(b)** $PbO(s) + CO(g) \xrightarrow{\text{calor}} Pb(s) + CO_2(g)$; **(c)** $2\ KOH(aq) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(aq) + H_2O(l)$; **(d)** $MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$ **45.** No se formará CO(g) porque sería necesaria una reducción del estado de oxidación del carbono y no se ha añadido ningún agente reductor fuerte. **47.** Se desprende un calor de $1{,}27 \times 10^5$ kJ. **49.** $\Delta H^\circ_{comb}\ CH_4(g) = -890{,}3$ kJ/mol; $\Delta H^\circ_{comb}\ C_2H_6(g) = -1559{,}7$ kJ/mol; $\Delta H^\circ_{comb}\ C_3H_8(g) = -2219{,}9$ kJ/mol; $\Delta H^\circ_{comb}\ C_4H_{10}(g) = -2877{,}4$ kJ/mol **51.** **(a)** $2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$; **(b)** $C_3H_8(g) + 3\ H_2O(g) \longrightarrow 3\ CO(g) + 7\ H_2(g)$; **(c)** $MnO_2(s) + 2\ H_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} Mn(s) + 2\ H_2O(g)$ **53.** **(a)** $CuH_2(s)$; **(b)** $CaH_2(s)$ **55.** $CH_4(g)$

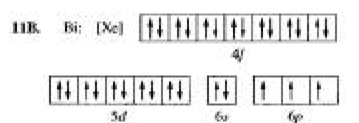
Ejercicios avanzados y de recapitulación **58.** 75,516% N_2, 23,139% O_2, 1,29% Ar, 0,055% CO_2 (todos ellos porcentajes en masa) **60.** ~19 °C **62.** CH_4 (−890,3 kJ/mol CO_2) es mejor que C_8H_{18} (−683,8 kJ/mol CO_2) **64.** Subóxido de carbono; C_3O_2, ácido malónico $C_3O_4H_4$ **66.** $[NO_3^-] = 0{,}1716$ M **69.** $3{,}0 \times 10^{-20}$ J/átomo

Problemas de seminario **72.** **(a)** El N_2 procedente de aire líquido contiene un poco de Ar. **(b)** N_2 procedente de aire líquido. **(c)** El Mg no reacciona con el Ar. **(d)** 0,50%. **73.** Primero ajuste las ecuaciones, después multiplique la primera ecuación por dos y súmele la segunda y la tercera, ésta multiplicada por tres, obtendrá la siguiente reacción: $2\ H_2O(g) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$

CAPÍTULO 9

Ejemplos prácticos **1A.** $4{,}34 \times 10^{16}$ Hz **1B.** 3,28 m **2A.** 400 a 520 kJ/mol **2B.** $4{,}612 \times 10^{14}$ Hz (naranja), $6{,}662 \times 10^{14}$ Hz (índigo). Vemos los colores no absorbidos, principalmente el verde. **3A.** $E_n = -2{,}69 \times 10^{-20}$ J **3B.** no **4A.** 486,2 nm **4B.** 121,6 nm o 1216 Å **5A.** 80,13 nm **5B.** Be^{3+} **6A.** $1{,}21 \times 10^{-10}$ m **6B.** 39,6 km/s **7A.** $6{,}4 \times 10^{-10}$ m **7B.** 1,3 m/s. **8.** sí **8B.** $\ell = 2$ o 1 **9A.** 3p **9B.** $n = 3$, $\ell = 0, 1, 2$; $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ **10A.** Ti **10B.** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$; diez electrones 3d; un electrón desapareado.

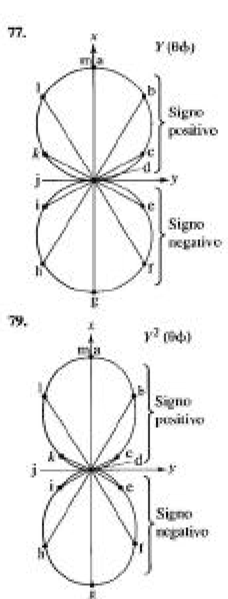




12A. **(a)** 5; **(b)** 6; **(c)** 0; **(d)** 2 **12B.** **(a)** 10; **(b)** 2; **(c)** 1

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** 162,5 nm; **(b)** 0,388 μm; **(c)** $7{,}27 \times 10^6$ nm; **(d)** $5{,}46 \times 10^{-7}$ m; **(e)** $1{,}12 \times 10^3$ nm; **(f)** $2{,}6 \times 10^{-4}$ cm **5.** **(a)** $4{,}4 \times 10^{-5}$ m, infrarrojo; **(b)** $3{,}1 \times 10^{-8}$ m, ultravioleta; **(c)** 11,8 m, radio; **(d)** 2,80 m, radio **6.** 4,68 nm **7.** **(a)** $6{,}41 \times 10^{16}$ Hz; **(b)** $4{,}25 \times 10^{-17}$ J **8.** **(a)** Independiente; **(b)** inversamente proporcional; **(c)** directamente proporcional. **9.** **(a)** $6{,}9050 \times 10^{14}\ s^{-1}$; **(b)** 397,11 nm; **(c)** $n = 10$ **10.** $\nu = 3{,}2881 \times 10^{15}\ s^{-1}\left[(1/3^2) - (1/n^2)\right]$ donde $n = 4, 5, \ldots$ **11.** **(a)** $5{,}71 \times 10^{-19}$ J/fotón; **(b)** 61,1 kJ/mol **12.** **(a)** $6{,}31 \times 10^{12}$ Hz; **(b)** 557 nm **13.** $\Delta E = -1{,}550 \times 10^{-19}$ J; $2{,}339 \times 10^{14}\ s^{-1}$ **14.** **(a)** La partícula con la masa más pequeña tiene la mayor longitud de onda. **15.** **(a)** $m_\ell = 0, \pm 1$; **(b)** $\ell = 1, 2, 3$; **(c)** $n = \geq 2$ **16.** **(a)** $n = 4$, $\ell = 0$; **(b)** $n = 3$, $\ell = 1$; **(c)** $n = 5$, $\ell = 3$; **(d)** $n = 3$, $\ell = 2$ **17.** **(a)** permitido **(b)** no permitido, $\ell > n$; **(c)** no permitido, $|m_\ell| > \ell$; **(d)** permitido; **(e)** no permitido, $\ell = n$. **(f)** permitido **18.** **(a)** uno; **(b)** no existe esa subcapa; **(c)** tres; **(d)** cinco; **(e)** siete; **(f)** tres. **19.** **(a)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$; **(b)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; **(c)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$; **(d)** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ **20.** **(a)** 0; **(b)** 1; **(c)** 2; **(d)** 1 **21.** **(a)** Los de los Grupos 1(1A) y 2(2A) junto con Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb y Bi; **(b)** H, F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P, C, y B; **(c)** He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn; **(d)** los de los Grupos 3-12 (o 1B-8B); **(e)** los que tienen números atómicos desde Z = 58 (Ce) hasta Z = 71 (Lu) y desde Z = 90 (Th) hasta Z = 103 (Lr). **22.** **(a)** **In** [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$; **(b)** **Cd** [Kr] $4d^{10}\ 5s^2$; **(c)** **Sb**[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$; **(d)** **Au**[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$ **23.** **(a)** 1; **(b)** 5; **(c)** 10; **(d)** 6; **(e)** 14; **(f)** 8 **24.** Leyendo de izquierda a derecha: 1. (i), (f), (l); 2. (j), (g); 3. (b), (c); 4. (a), (h), (k)

Ejercicios **25** (a) y (d) son verdaderas. **27.** (c). **29.** 8,3 min **31.** 656,46 nm, 486,26 nm, 434,16 nm, 410,28 nm **33.** $n = 8$ **35.** **(a)** $4{,}19 \times 10^{-19}$ J/fotón; **(b)** 252 kJ/mol. **37.** **(b)** tiene la mayor energía y **(d)** tiene la menor energía. **39.** $3{,}08 \times 10^{15}\ s^{-1}$, ultravioleta. **41.** **(a)** $6{,}60 \times 10^{-19}$ J/fotón; **(b)** con ultravioleta sí, no con infrarrojo. **43.** **(a)** 1,9 nm; **(b)** $-6{,}053 \times 10^{-20}$ J **45.** **(a)** $1{,}384 \times 10^{14}\ s^{-1}$; **(b)** 2166 nm; **(c)** infrarrojo **47.** **(a)** $8{,}5 \times 10^{-9}$ m; **(b)** no hay órbita para 4,00 Å; **(c)** $n = 8$, la energía es $-3{,}405 \times 10^{-20}$ J (relativa a $E_\infty = 0$ J); **(d)** No, -250×10^{-17} J No un nivel de energía permitido. **49.** $n = 7$ a $n = 4$ **51.** electrones **53.** $9{,}79 \times 10^{-35}$ m **55.** En la teoría de Bohr se conocen con precisión la posición y la velocidad del electrón. Esto no está permitido por el principio de incertidumbre de Heisenberg. **57.** $\sim 1 \times 10^{-13}$ m **59.** $1{,}4 \times 10^7\ m\ s^{-1}$ **61.** 17 cm **63.** 16 pulgadas **65.** Ciertas trayectorias frente a regiones de probabilidad alta. Las dos teorías proporcionan el mismo valor de la distancia más probable del electrón al núcleo. **67.** (c) **69.** **(a)** 5p; **(b)** 4d; **(c)** 2s **71.** **(a)** uno; **(b)** dos; **(c)** tres; **(d)** dieciocho; **(e)** cinco **73.** 106 pm **75.** Para $2p_y$ la función de ondas es $Y(\theta, \phi)_{p_y} = (0{,}75/\pi)^{1/2}\ \text{sen}\ \theta\ \text{sen}\ \phi$, $\phi = 0$ para todos los puntos del plano xz y, como sen 0° = 0, el plano xz es un plano nodal (probabilidad nula de encontrar al electrón p_y en el plano xz).



81. Para un orbital 1s la representación de la función de distribución radial frente a r/a_0 es una curva que presenta un máximo con abcisa 1,0($r = a_0$), máxima probabilidad de encontrar un electrón en un átomo de H_3 es 0,53 pm. **83.** La configuración (b) es correcta, (a) viola el principio de exclusión de Pauli y (c) y (d) violan la regla de Hund. **85.** **(a)** 3; **(b)** 10; **(c)** 2; **(d)** 2; **(e)** 14 **87.** (a) tres; (b) uno; (c) cero; (d) catorce; (e) dos; (f) cinco; (g) treinta y dos **89.** **(a)** Pb:[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$; **(b)** 114:[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^2$

Ejercicios avanzados y de recapitulación **93.** **(a)** 275 nm **(b)** $2{,}02 \times 10^{-19}$ J **(c)** $6{,}66 \times 10^5$ m/s **94.** $1{,}0 \times 10^{20}$ fotones/sec **95.** $\lambda = 523$ nm, green **98.** $n = 3$, $n = 4$ **101.** $n = 138$ **104.** 4,8 ml **105.** 7×10^2 fotones/sec **108.** $7{,}29 \times 10^5$ m/sec, $2{,}43 \times 10^{14}$ sec^{-1}

Problemas de seminario **113.** La representación de la frecuencia frente a n^{-2} es una recta con una pendiente ($-3{,}291 \times 10^{15}$ Hz) y una ordenada en el origen($8{,}224 \times 10^{14}$Hz), prácticamente idénticas a las predichas por la ecuación de Balmer. **115.** **(a)** Se observan dos líneas en el espectro de absorción. ($n = 1 \longrightarrow n = 2$ a 121,6 nm y $n = 1 \longrightarrow n = 3$ a 102,6 nm) **(b)** Deben observarse seis líneas de emisión para las transiciones desde $n = 4$ a $n = 3$ (1875 nm), $n = 4$ a $n = 2$ (486,2 nm), $n = 4$ a $n = 1$ (97,24 nm); de $n = 3$ a $n = 2$ (656,4 nm), $n = 3$ a $n = 1$ (102,6 nm); y de $n = 2$ a $n = 1$ (121,6 nm). **(c)** 11 Hay dos líneas comunes en los espectros de emisión y absorción.

CAPÍTULO 10

Ejemplos prácticos **1A.** S **1B.** Ca **2A.** $V^{3+} < Ti^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Br$ **2B.** As **3A.** K < Mg < S < Cl **3B.** Sb **4A.** Cl y Al son paramagnéticos. **4B.** Cr^{2+} **5A.** 280 K **5B.** 570 K

Cuestiones de repaso **5.** Ar-K, Te-I, Co-Ni; el orden no se basa en la masa atómica sino en los números atómicos. **5.** **(a)** 50; **(b)** 69; **(c)** 10; **(d)** 2; **(e)** 2; **(f)** 4 **6.** Fe^{2+} y Co^{3+}, Sc^{3+} y Ca^{2+}, F^- y Al^{3+}, Zn^{2+} y Cu^+ **7.** Dos átomos neutros no pueden ser isoelectrónicos pero las otras combinaciones sí pueden serlo. **8.** **(a)** flúor; **(b)** escandio; **(c)** silicio **9.** **(a)** Te; **(b)** K; **(c)** Cs; **(d)** N; **(e)** P; **(f)** Au **10.** menor: F; mayor: I^- **11.** Cs < Sr < As < S < F **12.** **(a)** C; **(b)** Rb; **(c)** At **13.** 21,6 J **14.** **(a)** Ba; **(b)** S; **(c)** Bi **15.** Rb > Ca > Sc > Fe > Te > Br > O > F **16.** sólo Cr^{3+}, Co^{3+}, y Br son paramagnéticos **17.** **(a)** 6; **(b)** 8; **(c)** 5; **(d)** 1; **(e)** 2; **(f)** 4 **18.** 210 K

Ejercicios **19.** 14 a 16 g/cm³. **21.** Las representaciones de la densidad frente al número atómico son similares para ambos periodos. **23.** Moseley sólo permitía números atómicos enteros. **25.** (a) 118; (b) 119; (c) aproximadamente 297 u y 300 u, respectivamente. **27.** Los electrones se van añadiendo unas veces en la misma subcapa y otras en una nueva. **29.** **(a)** B; **(b)** Te **31.** sí, como Cu^+ y Zn^{2+} **33.** $Li^+ < Br < Se < I^-$ **35.** No, el segundo electrón se arranca de un ion positivo. **37.** 9952 kJ. **39.** −436 kJ, exotérmico. **41.** Respuesta similar a la del Ejercicio 35. **43.** Fe^{2+}. **45.** Todos los átomos con Z impar son paramagnéticos; algunos con Z par también son paramagnéticos, por ejemplo el C. **47.** (a) Metales que deberían exhibir el efecto fotoeléctrico: Cs, Rb y K (primera energía de ionización pequeña); Zn, Cd y Hg no deberían (primera energía de ionización relativamente grande); **(b)** Rn; **(c)** +600 kJ/mol; **(d)** 5,7 g/cm³ **49.** **(a)** 5,6 g/cm³; **(b)** 74% Ga, Ga_2O. **51.** **(a)** Ba; **(b)** Sr; **(c)** Cl; **(d)** N.

Ejercicios avanzados y de recopilación **55.** (b) y (c) son los mejores. **58.** Los datos proporcionan una masa atómica de 73,7 μ; indicando el Gruppe V o Gruppe VI. **60.** Al, igual. menor; In, mayor. menor; Se, menor, mayor **62.** BrCl gas, ICl líquido **65.** Sí **68.** 5251 kJ/mol **69.** I_1 del F(1681) − I_1 del Ba(965) < I_1 del Sc(2389) < I_2 del Na(4562) < I_3 del Mg(7733)

Problemas de seminario **73.** La representación de $\nu^{1/2}$ frente a Z da $A = 2{,}482 \times 10^{15}$ Hz y $B = 0{,}969$; el valor de A es similar a R_H (término equivalente en la ecuación de Moseley). La constante b representa el apantallamiento proporcionado por el electrón restante en la capa K. **74.** **(a)** La primera energía de ionización del $[Ne]3p^1$ es 293 kJ. La primera energía de ionización del $[Ne]4s^1$ es 188 kJ. La primera energía de ionización del $[Ne]3d^1$ es 147 kJ. La primera energía de ionización del $[Ne]4p^1$ es 134 kJ. **(b)** Para $[Ne]3p^1$, $Z_{ef} = 1{,}42$, para $[Ne]4s^1$, $Z_{ef} = 1{,}51$, para $[Ne]4p^1$, $Z_{ef} = 1{,}28$, para $[Ne]3d^1$, $Z_{ef} = 1{,}00$ **(c)** Para $[Ne]3p^1$, $\bar{r}_{3p} = 4{,}7 \times 10^2$ pm, para $[Ne]4s^1$, $\bar{r}_{4s} = 8{,}4 \times 10^2$ pm, para $[Ne]4p^1$, $\bar{r}_{4p}$ 9,5 × 10² pm, para $[Ne]3d^1$, $\bar{r}_{3d} = 5{,}6 \times 10^2$ pm. **(d)** Los cálculos muestran que, como cabía esperar, a mayor penetración de un orbital, mayor valor de Z_{ef} y mayor proximidad, en promedio, al núcleo.

CAPÍTULO 11

Ejemplos prácticos **1A.** ·Mg· ·Ge· K· :Ne:

1B. ·Sn· [:Br:]⁻ [Tl]⁺ [:S:]²⁻

2A. **(a)** [Na]⁺ [:S:]²⁻ [Na]⁺

(b) [Mg]²⁺[:N:]³⁻[Mg]²⁺[:N:]³⁻[Mg]²⁺

2B. **(a)** [:I:]⁻[Ca]²⁺[:I:]⁻ **(b)** [Ba]²⁺[:S:]²⁻

(c) [Li]⁺[:O:]²⁻[Li]⁺

3A. :Br—Br: H—C(H)(H)—H H—O—Cl:

3B. :I—N(—I:)—I: H—N(H)—N(H)—H H—C(H)(H)—C(H)(H)—H

4A. P—Cl o N—H **4B.** P—O

5A. **(a)** S=C=S **(b)** H—C≡N:

(c) :Cl—C(=O:)—Cl:

5B. **(a)** H—C(=O:)—O—H **(b)** H—C(H)(H)—C(=O:)—H

6A. **(a)** [:N≡O:]⁺ **(b)** [H—N(H)(H)—N(H)(H):]⁺ **(c)** [:O:]²⁻

6B. **(a)** [:F—B(—F:)(—F:)—F:]⁻ **(b)** [H—N(H)(H)—O—H]⁺

(c) [:N≡C—O:]⁻ o [:N=C=O:]⁻

7A. :N=O—Cl: (N ⊖, O ⊕)

La estructura es menos admisible porque tiene una carga formal positiva sobre el oxígeno que es el átomo más electronegativo de la molécula.

7B. H—N(H)—C≡N: H—N⊕(H)=C=N:⊖

8A. ⊖:O—S⊕=O: ⟷ :O=S⊕—O:⊖

8B. ⊖:O—N⊕(=O:)—O:⊖ ⟷ :O=N⊕(—O:⊖)—O:⊖ ⟷ ⊖:O—N⊕(—O:⊖)=O:

9A. piramidal-trigonal **9B.** tetraédrica **10A.** lineal **10B.** lineal

11A. H_3C—O—H (estructura tridimensional)

Los ángulos de enlace H—C—H y H—C—O son ~109,5°; el ángulo de enlace C—O—H es un poco inferior a 109,5°.

11B. H_2N—CH(H)—C(=O)—O—H (estructura tridimensional)

Los ángulos H—C—N, H—C—H y H—C—C son ~109,5°. El ángulo de enlace C—O—H es un poco inferior a 109,5°. Los ángulos de enlace O—C—O y O—C—C son ~120°.

12A. H_2O_2: Los momentos de enlace individuales no se cancelan. **12B.** PCl_5: los momentos de enlace individuales se cancelan. **13A.** Enlace C—H: ~110 pm, enlace C—Br: ~191 pm **13B.** O=C=O **14A.** Variación de entalpía = −486 kJ **14B.** $\Delta H_f = -4 \times 10^1$ kJ/mol NH_3 **15A.** Exotérmica **15B.** La reacción es endotérmica.

Cuestiones de repaso

4. **(a)** [H:]⁻ **(b)** :Kr: **(c)** [·Sn·]²⁺ **(d)** [K]⁺

(e) [:Br:]$^-$ (f) ·Ge· (g) :N· (h) ·Ca·

(i) [:Se:]$^{2-}$ (j) [Sc]$^{3+}$

5. (a) [:Cl:]$^-$ [Ca]$^{2+}$ [:Cl:]$^-$ (b) [Ba]$^{2+}$ [:S:]$^{2-}$

(c) [Li]$^+$ [:O:]$^{2-}$ [Li]$^+$ (d) [Na]$^+$ [:F:]$^-$

(e) [Mg]$^{2+}$ [:N:]$^{3-}$ [Mg]$^{2+}$ [:N:]$^{3-}$ [Mg]$^{2+}$

6. (a) :I—Cl: (b) :Br—Br: (c) :F—O—F:

(d) :I—N—I: (con :I: unido a N) (e) H—Se—H

7. (a) S═C═S (b) H—C(H)(H)—C(═O)—C(H)(H)—H

(c) :Cl—C(═O)—Cl: (d) :F—N═O:

8. (a) H—H—N—O—H tiene dos enlaces al segundo hidrógeno (cuatro electrones alrededor) y sólo tres enlaces al nitrógeno (seis electrones alrededor).

(b) :O—Cl—O: tiene 20 electrones de valencia, mientras que la molécula ClO_2 tiene 19.

(c) [·C═N:]$^-$ tiene sólo 6 electrones alrededor del átomo C.

(d) Ca—O: no puede escribirse como una estructura de Lewis covalente.

9. (a) [:O—H]$^-$ Ca^{2+} [:O—H]$^-$

(b) [H—N(H)(H)—H]$^+$ [:Br:]$^-$

(c) [:O—Cl:]$^-$ Ca^{2+} [:O—Cl:]$^-$

10.

(a) carga formal	H—	—C≡	≡C
	0	0	−1
(b) carga formal	═O	—O	C central
	0	−1	0
(c) carga formal	—H	C lateral	C central
	0	0	+1

(d) Las cargas formales sobre los átomos I son cero.

(e) carga formal	═O	—O	═S—
	0	−1	+1
(f) carga formal	═O	—O	═N—
	0	−1	+1

11. (a) OH^- diamagnética (b) OH paramagnética (c) NO_3 paramagnética (d) SO_3 diamagnética (e) SO_3^{2-} diamagnética (f) HO_2 paramagnética.

12. (a) :Cl—O—Cl:

(b) :F—P(—F:)—F:

(c) [:O—C(═O:)—O:]$^{2-}$ (con :O: inferior)

(d) :F—Br(F)(F)(F)—F:

13. (a) angular (b) plana (c) lineal (d) octaédrica (e) tetraédrica. **14.** (a) angular (b) piramidal-trigonal (c) tetraédrica. **15.** (a) lineal (b) tetraédrica (c) piramidal-trigonal (d) forma de T (e) bipiramidal-trigonal (f) angular (g) octaédrica. **16.** H—C 110 pm, 414 kJ/mol, C═O 120 pm, 736 kJ/mol; C—C 154 pm, 347 kJ/mol; C—Cl 178 pm, 339 kJ/mol. **17.** (c) **18.** endotérmica **19.** (a) endotérmica; (b) exotérmica **20.** Bi **21.** C—H < Br—H < F—H < Na—Cl < K—F **22.** polar: (b), (d), (e), (g); en las moléculas polares no se cancelan los momentos de enlace.

Ejercicios **23.** H_2, ICl_3, BF_3

25. (a) Cs$^+$[:Br:]$^-$ (b) H—Sb(H)—H

(c) :Cl—B(—Cl:)—Cl: (d) Cs$^+$[:Cl:]$^-$

(e) Li$^+$[:O:]$^{2-}$Li$^+$ (f) :I—Cl:

27. (c) Es correcta, (a) C no tiene un octeto, (b) ninguno de los átomos C tiene un octeto, (d) el número de electrones de valencia no es correcto.

29. (a) Li$^+$[:S:]$^{2-}$Li$^+$ (b) Na$^+$[:F:]$^-$

(c) [:I:]$^-$ Ca^{2+}[:I:]$^-$

(d) [:Cl:]$^-$ Sc^{3+} [:Cl:]$^-$ [:Cl:]$^-$

31. El estado de oxidación está fijado, mientras que la carga formal es variable. Las cargas formales se utilizan para decidir entre varias estructuras de Lewis posibles, el estado de oxidación se utiliza para ajustar ecuaciones y nombrar los compuestos. El estado de oxidación de un elemento en sus compuestos suele ser distinto de cero, la carga formal suele ser nula. **33.** (a) +1; (b) −1; (c) +1; (d) 0; (e) −1. **35.** No, basándose sólo en las reglas de las cargas formales, las estructuras (a) y (b) son igualmente aceptables:

(a) O═C═O⊕—H (b) ⊕O≡C—O—H

37. (a) H—N(H)—O—H (b) :O—Cl(—O:)—O—H

(c) H—O—N═O (d) :Cl—S(═O:)(—O:)—Cl:

39.

(a) [:O—S(—O:)—O:]$^{2-}$

(b) [:O—N═O]$^-$ ⟷ [O═N—O:]$^-$

(c) [:O—C(—O:)═O]$^{2-}$ ⟷ [O═C(—O:)—O:]$^{2-}$ ⟷ [:O—C(═O)—O:]$^{2-}$

(d) [H—O—O:]$^-$ **41.** H—C(H)(H)—C(H)═C(H)—C(═O)—H

43. (a) H—C(═O:)—H

(b) H—C(H)(H)—C(H)(Cl:)—C(H)(H)—O—H

45. (a) :Cl—C(H)(H)—C(═O:)—O—H

(b) H—O—C(H)(H)—C(H)(H)—C(═O:)—O—H

47. (a) ≈4%; (b) ≈5%; (c) ≈60%; (d) ≈33%

49. [:O—N═O]$^-$ ⟷ [O═N—O:]$^-$

51. La molécula se representa mejor como un híbrido de resonancia de (1) y (2); (3) tiene un enlace N—N muy largo y (4) no tiene ningún enlace N—N.

53. (a) H—Ċ(H)—H (b) :O—Cl—O:

(c) ·O—N(—O:)═O

55. ICl_3 y SF_4 (a) lineal; (b) lineal; (c) tetraédrica; (d) trigonal; (e) forma angular **59.** Clase RPECV del CO_3^{2-}: AX_3

61. (a) O═C═O Lineal (b) O═C(—Cl:)—Cl: Trigonal plana

(c) :Cl—N(—O:)═O Trigonal plana

63. (a) tetraédrica; (b) tetraédrica; (c) octaédrica; (d) lineal. **65.** tetraédrica.

67. H_3C—C≡C—H: ~109,5°, 180°, 180°, ~109,5°. Pueden estar en el mismo plano un máximo de 5 átomos.

69. Todos los ángulos ~109° excepto:
H—O_1—C <109°
H—O_3—C <109°
O_2—C—C ~120°
O_3—C—C ~120°
O_2—C—O_3 ~120°

Pueden estar en el mismo plano un máximo de 7 átomos.

71. (a) angular, polar; (b) piramidal-trigonal, polar; (c) angular, polar; (d) plana, no polar; (e) octaédrica, no polar; (f) tetraédrica, polar. **73.** H_2O_2 no puede ser lineal (en una estructura lineal se cancelan los momentos de enlace). Una estructura angular o en cadena tiene un

momento dipolar molecular no nulo **75.** **(a)** enlace I—Cl: enlace 233 pm; **(b)** O enlace —Cl 172 pm; **(c)** enlace C—F: 149 pm; **(d)** C enlace —Br: 191 pm **77.** longitud del enlace N—F = 144 pm **79.** $\Delta H = -113$ kJ/mol **81.** **(a)** $\Delta H_f^\circ = 3$ kJ/mol o 39 kJ/mol dependiendo del valor utilizado para la energía del enlace O—H. **(b)** $\Delta H_f^\circ = 99$ kJ/mol **83.** $\Delta H^\circ_{rxn} = -166$ kJ

Ejercicios avanzados y de recapitulación

85. $\Delta H = -744$ kJ/mol **88.** masa molar= 42,0 g/mol, $H_2CHC{=}CH_2$ **90.** $H_2C{=}C{=}CH_2$ y $H_3C{-}C{\equiv}CH$ **94.** La estructura: H—N=N=N, tiene tres átomos de N alineados con ángulo de enlace H—N—N de 120°. **97.** Angular **100.** ΔH (1) = +717 kJ, ΔH (2) = −614 kJ, ΔH(neto) = +103 kJ **101.** Energía de enlace [O—O] = 142 kJ **103.** 307 kJ/mol

Problemas de seminario **106.** **(a)** 91 kJ/mol; **(b)** 0,97; **(c)** ~23% iónico **107.** **(a)** 1,49 D; **(b)** 92°; **(c)** 97,5°

CAPÍTULO 12

Ejemplos prácticos **1A.** Piramidal-trigonal. **1B.** Piramidal-trigonal, Los ángulos de enlace del método RPECV son 109,5° y los correspondientes a enlace de valencia 90°. **2A.** Geometría molecular angular; el átomo Cl central tiene hibridación sp^3. **2B.** Geometría molecular de balancín ; el átomo Br tiene hibridación dsp^3. **3A.** Todos los átomos centrales tienen hibridación sp^3; ángulos de enlace aproximados de 109,5°. **3B.** El carbono de C=O tiene hibridación sp^2, con ángulos de enlace de 120°; los demás átomos centrales tienen hibridación sp^3 y ángulos de enlace de 109,5°. **4A.** El C del triple enlace tiene hibridación sp, con ángulos de enlace de 180°, el otro C tiene hibridación sp^3, con ángulos de enlace de 109,5°. **4B.** :N≡N—Ö: ⟷ :N̤=N=Ö: el N central tiene hibridación sp, ángulos de enlace de 180°. **5A.** 53 kJ/mol. **5B.** Sí, número de enlace = 0,5. **6A.** órdenes de enlace: **(a)** 2,5; **(b)** 0,5. **(c)** 3,0. **6B.** Órdenes de enlace: **(a)** 2,5; **(b)** 2,0; **(c)** 1,5; **(d)** 1,0. La longitud de enlace aumenta al disminuir el orden de enlace.

7A. CN^+ [↑↓] σ_{2s} [↑↓] σ^*_{2s} [↑↓|↑↓] π_{2p} [ ] σ_{2p} [|] π^*_{2p} [ ] σ^*_{2p} Orden de enlace = 2,0

7B. BN [↑↓] σ_{2s} [↑↓] σ^*_{2s} [↑↓|↑↓] π_{2p} [ ] σ_{2p} [|] π^*_{2p} [ ] σ^*_{2p} Orden de enlace = 2,0

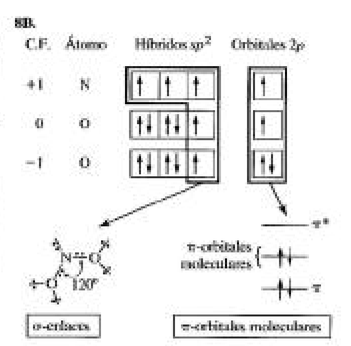
8A.

C.F.	Átomo	Híbridos sp^2	Orbitales *sp*	
+2	S	↑ ↑ ↑	↑	(3*p*)
0	O	↑↓ ↑↓ ↑	↑	(2*p*)
−1	O	↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	(2*p*)
−1	O	↑↓ ↑↓ ↑	↑↓	(2*p*)

120° π-orbitales no enlazantes π* π

σ-enlaces π-orbitales moleculares

8B.



Cuestiones de repaso **4.** 1*s* del H y 4*p* del Se **5.** CO_3^{2-}, SO_2 y NO_3^- **6.** (b) Es correcta. **7.** Los solapamientos son: **(a)** H(1*s*)-I(5*p*); **(b)** Br(4*p*)-Cl(3*p*); **(c)** Se(4*p*)-H(1*s*); **(d)** O(2*p*)-Cl(3*p*) **8.** Los ángulos de enlace experimentales de 120° contradicen los ángulos de 90° predichos para orbitales *p*. **9.** **(a)** C(sp^3) con solapa H(1*s*) o Cl(3*p*), molécula tetraédrica; (b) el C con hibridación *sp* forma dos enlaces σ y dos enlaces π, molécula lineal; (c) B(sp^2) con solapa F(2*p*), molécula trigonal-planal **10.** **(a)** sp^3d^2; **(b)** *sp*; **(c)** sp^3; **(d)** sp^2; **(e)** sp^3d **11.** **(a)** *sp* del C; **(b)** sp^3 del C y O; **(c)** sp^2 en C central, sp^2 en los otros C; **(d)** sp^2 en C, sp^3 en N y O **12.** **(a)** Plana, sp^2 en ambos C; **(b)** lineal, *sp* en ambos C y ambos N; **(c)** lineal, sp^3 en el C rodeado por los F y *sp* en el otro C y N; **(d)** lineal, *sp* en C y N. **13.** Un enlace simple es un enlace σ, un enlace doble es un enlace σ y otro π, un enlace triple es un enlace σ y dos π.

(a) H—C≡N: **(b)** :N≡C—C≡N:

(c) H—C(H)(H)—C(H)=C(H)—C(:Cl:)(:Cl:)—Cl:

(d) H—Ö—N̤=Ö:

14. **(a)** :Ö=C=Ö: **(b)** El C tiene hibridación *sp* y con cada O hay un enlace σ [C(*sp*)-O(2*p*)] y un enlace de π [C(2*p*)-O(2*p*)] **15.** **(a)** 6σ; **(b)** 2π **16.** **(a)** σ_{1s}: la energía de un OM enlazante es siempre inferior a la del correspondiente orbital antienlazante; (b) σ_{2s}: la energía del orbital atómico 2*s* es inferior a la del orbital atómico 2*p*; **(c)** σ^*_{1s}: la energía del orbital atómico 1*s* es inferior a la del orbital atómico 2*s*; **(d)** σ_{2p}: un orbital enlazante es más estable que uno antienlazante. **17.** C_2 (orden de enlace = 2,0). **18.** C_2^- $\sigma^2_{2s}, \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma_{2p}\ \pi^*_{2p}\ \sigma^*_{2p}$, orden de enlace 1,5, paramagnética; O_2^- $\sigma^2_{2s}, \sigma^{*2}_{2s}\ \sigma^2_{2p}\ \pi^4_{2p}\ \pi^{*3}_{2p}\ \sigma^*_{2p}$, orden de enlace 1,5, paramagnética; F_2^+ $\sigma^2_{2s}, \sigma^{*2}_{2s}\ \sigma^2_{2p}\ \pi^4_{2p}\ \pi^{*3}_{2p}\ \sigma^*_{2p}$, 1,5 orden de enlace, paramagnética **19.** **(a)** conductor eléctrico; **(b)** aislante; **(c)** aislante; **(d)** semiconductor; **(e)** conductor eléctrico; **(f)** aislante. **20.** aislante.

Ejercicios **21.** El método de enlace de valencia distingue entre los enlaces σ y π, predice la forma de las moléculas, explica la rotación impedida alrededor de un doble enlace. **23.** **(a)** No hay predicción; (b) ángulos de enlace de 90°; (c) y **(d)** ángulos de enlace de 109,5°. **25.** **(a)** *sp* en C; **(b)** sp^2 en N, sp^3 en O; **(c)** sp^3 en **(d)** sp^3 en B **27.** sp^3d en Cl dos están ocupados por dos pares solitarios y otros tres se solapan con los orbitales 2*p* del F. **29.** **(a)** Cuatro enlaces σ C(sp^3)—Cl(3*p*); **(b)** σ: O(2p_x)—N(sp^2), σ: N(sp^2)—Cl(3p_z), π: O(2p_z)—N(2p_z); **(c)** σ: H(1*s*)—O_a(sp^3), σ: O_a(sp^3)—N(sp^2), σ: N(sp^2)— O_b(2p_x), π: N(2p_z) —O_b(2p_z); **(d)** 2 no σ. Cl(3*p*)—C(sp^2), σ. O(2*p*)—C(sp^2). π. O(2*p*)—C(2*p*).

31.

① σ[O(sp^3) − H(1*s*)]
② σ[C(sp^3) − H(1*s*)]
③ σ[C(sp^2) − O(sp^3)]
④ σ[C(sp^2) − O(sp^2)] + π[(C(2*p*) − O(2*p*)]
⑤ σ[C(sp^3) − C(sp^2)]
⑥ σ[C(sp^3) − C(sp^3)]
⑦ σ[C(sp^3) − O(sp^3)]

33.

Hibridación Diagrama de Lewis Hibridación/ Solapamiento orbital

(a) S central: sp^2 — σ[S(sp^2) − S(3*p*)]; π[S(3*p*) − S(3*p*)]; σ[S(sp^2) − O(2*p*)]

(b) El átomo Br tiene hibridación sp^3d — σ[Br(sp^3d) − F(2*p*)]

35. H_a—C_a≡C_b—C_c=Ö (con H_b en C_c)

σ: C_a(*sp*)—H_a(1*s*) σ: C_a(*sp*)—C_b(*sp*)
σ: C_b(*sp*)—C_c(sp^2) σ: C_c(sp^2)—H_b(1*s*)
σ: C_c(sp^2)—O(2p_x) π: C_a(2p_y)—C_b(2p_y)
π: C_a(2p_z)—C_b(2p_z) π: C_c(2p_z)—O(2p_z)

37. La teoría de enlace de valencia describe los enlaces por medio de solapamientos de orbitales atómicos de átomos separados. La teoría de orbitales moleculares describe los enlaces por medio de la ocupación electrónica de orbitales que pertenecen a la molécula como un todo. **39.** N_2^-, estable, orden de enlace = 2,5; N_2^{2-}, estable, orden de enlace = 2. **41.** Serían necesarios cuatro orbitales moleculares enlazantes consecutivos, de energía creciente, y sin que intervinieses orbitales moleculares antienlazantes, y esto no ocurre. **43.** **(a)** $\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma^2_{2p}\ \pi^{*1}_{2p}\ \sigma^*_{2p}$; **(b)** $\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma^2_{2p}\ \pi^*_{2p}\ \sigma^*_{2p}$. **(c)** $\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma^2_{2p}\ \pi^*_{2p}\ \sigma^*_{2p}$. **(d)** $\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma^1_{2p}\ \pi^*_{2p}\ \sigma^*_{2p}$. **(e)** $\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma^2_{2p}\ \pi^*_{2p}\ \sigma^*_{2p}$; **(f)** y **(g)** $\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\ \pi^4_{2p}\ \sigma_{2p}\ \pi^*_{2p}\ \sigma^*_{2p}$

45. En NO^+ orden de enlace = 3, diamagnético, enlace más corto; en NO^+ orden de enlace = 2,5, paramagnético, enlace más largo. **47.** Para tener en cuenta las estructuras de resonancia necesarias en la teoría de enlace de valencia. **49.** **(b)** Es la única con estructuras de resonancia y por tanto con orbitales deslocalizados. **51.** (c) y **(d)**. **53.** Debe haber $7{,}02 \times 10^{20}$ niveles de energía y electrones. **55.** Sólo **(d)** y **(f)** producirán un semiconductor tipo *p*, deficiente en electrones (Ga y B tienen menos electrones que Si). **57.** El silicio contaminado con As tiene electrones extra que pueden pasar a la banda de conducción por excitación térmica; estos electrones adicionales pueden

transportar corriente. El silicio ultrapuro no tiene en su red electrones extra que puedan utilizarse para transportar corriente. **59.** La longitud de onda mínima requerida es 1090 nm (radiación IR).

Ejercicios avanzados y de recapitulación **62.** Teoría OM: primera y segunda capa llenas seguidas de σ_{3s} (↑↓); teoría de enlace de valencia: solapamiento de dos orbitales 3*s*; teoría de Lewis: no, la estructura tendría octetos sin completar. **64.** (a) O_2^- tiene un orden de enlace de 1,5; O_2^{2-} tiene un orden de enlace de 1,0. **68.** En las estructuras los ángulos de enlace en torno al N son de 125°, por tanto N tiene hibridación sp^2, los ángulos de enlace ∠ N—O—F son de 105°, por tanto, la hibridación es sp^3; los solapamientos son σ: F(2*p*) —$O_a(sp^3)$, σ: $O_a(sp^3)$—$N(sp^2)$, σ: $N(sp^2)$—O(2*p*), π: N(2*p*) — O(2*p*) **70.** ClF_3 tiene forma de T. AsF_6^- es octaédrico **72.** He_2^+ σ_{1s}(↑↓)σ^*_{1s}(↑) σ_{2s}(↑)σ^*_{2s}( ) tiene un orden de enlace de 1,0 **74.** En el enlace σ están implicados los electrones sp^2. El par solitario de N está en un orbital sp^2; los dos restantes orbitales sp^2 semillenos solapan con orbitales de los átomos de C adyacentes. Los electrones 2*p* están implicados en los enlaces π. **76.** En el F_2Cl^- el Cl tiene hibridación sp^3d y en el F_2Cl^+ el Cl tiene hibridación sp^3. **78.** $C_5H_7NO_2$, $NCCH_2CO_2C_2H_5$ C—H: σ H(1*s*)—C(sp^3) C═O: σ C(sp^2)—O(2*p*), π: C(2*p*)—O(2*p*) C—O: σ C(sp^2)—O(2*p*) C—O: σ C(sp^3)—O(2*p*) C≡N: σ C(*sp*) —N(*sp*), π[2]: C(2*p*)—O(2*p*) C—C: σ C(sp^3)—C(*sp*) C—C: σ C(sp^2)—C(sp^3) **80.** $C_4H_8N_2O_2$, H_3C—C(═NOH)—C(═NOH)—CH_3 C—H: σ H(1*s*)—C(sp^3) C═N: σ C(sp^2)—N(sp^2), π: C(2*p*)—N(2*p*) N—O: σ N(sp^2)—O(sp^3) C—C: σ C(sp^2)—C(sp^2) C—C: σ C(sp^2)—C(sp^3) O—H: σ H(1*s*)—O(sp^3)

Problemas de seminario **84.** (a) −205,4 kJ/mol benceno (b) −117,9 kJ/mol ciclohexeno (c) La energía de resonancia del benceno es ~148 kJ (d) ~168 kJ

CAPÍTULO 13

Ejemplos prácticos **1A.** 151 torr **1B.** 1,70 g L^{-1} **2A.** Sólo vapor **2B.** 0,0435 g H_2O vapor, 0,089 g agua líquida **3A.** 121 mmHg **3B.** 42,9 mmHg **4A.** (a) R ⟶ P, $H_2O(g)$ licúa y después solidifica al disminuir la temperatura a presión constante. En la etapa P ⟶ Q, H_2O pasa de sólido a líquido al aumentar la presión a temperatura constante. **4B.** No, el volumen disminuye de 53,1 L to 15,3 L **5A.** CH_3CN (polar) **5B.** $(CH_3)_3CH$ < $CH_3CH_2CH_2CH_3$ < SO_2 < C_6H_{14} < C_6H_5CHO **6A.** He < Ne < O_2 < O_3 < Cl_2 < $(CH_3)_2CO$ **6B.** Las masas molares grandes ocasionan fuerzas de dispersión más intensas; el CH_3NO_2 es polar y ejerce además otras fuerzas intermoleculares. **7A.** Inferior: Rb o CsI; superior: MgO **7B.** NaI **8A.** 524 pm **8B.** 6,628 × 10^7 pm^3 **9A.** 0,903 g/cm^3 **9B.** 6,035 × 10^{23}/mol. **10A.** 402 pm. **10B.** 2,21 g/cm^3 **11A.** −669,2 kJ/mol. **11B.** −764 kJ/mol.

Cuestiones de repaso **5.** (a) y (b) no necesariamente, el CO_2 no tiene ninguno de ellos; (c) sí. **6.** (d): la entalpía de sublimación es la suma de las entalpías de fusión y vaporización. **7.** Fuerzas intermoleculares (cuánto más intensas menor es la presión de vapor) y temperatura (la presión de vapor aumenta con la temperatura). **8.** (a) 26,8 g; (b) 29,5 kJ/mol; (c) 4,84 kJ **9.** (a) 45 mmHg; (b) 110 °C **10.** (a) 459 K; (b) 518 mmHg **11.** 226 mmHg **12.** 49,7 kJ/mol **13.** El punto de ebullición normal es 339 K **14.** 40 kJ **15.** (a) 776 kJ; (b) 2,5 × 10^6 kJ **16.** Líquido y vapor [suponiendo que para el CO_2(l), *d* > 0,16 g/mL] **17.** (a) $C_{10}H_{22}$; (b) CH_3OCH_3; (c) CH_3CH_2OH **18.** N_2 < F_2 < Ar < O_3 < Cl_2, basándose en el orden creciente de masas moleculares **19.** Ne < C_3H_8 < CH_3CH_2OH < $CH_2OHCHOHCH_2OH$ < KI < K_2SO_4 < MgO **20.** Sí, hierve a una temperatura alta comparado con el HCl, por ejemplo. **21.** (a) Sólido de red covalente; (b) sólido molecular; (c) sólido iónico; (d) sólido metálico; (e) sólido molecular. **22.** (c) Es correcta. **23.** El número de iones Cl^- = (8 × $\frac{1}{8}$) = 1 ion Cl^- más 1 ion Cs^+ **24.** (a) 362 pm; (b) 4,74 × 10^7 pm^3; (c) 4 átomos Cu; (d) 74,1%; (e) 4,221 × 10^{-22} g Cu; (f) 8,91 g/cm^3

Ejercicios **25.** La silicona que no es polar se adhiere a la tela o el cuero y repele al agua que es polar, y tiene enlaces de hidrógeno. **27.** Sí, la melaza es un líquido muy viscoso. **29.** La vaporización es endotérmica: en un recipiente abierto se extrae energía procedente de los alrededores y en un recipiente aislado se extrae energía del líquido que se evapora. **31.** 8,88 L **33.** 40,5 kJ **35.** 221 L **37.** (a) Condensación exotérmica; (b) 100 °C. **39.** 120,7 °C **41.** 0,907 mmHg **43.** 6,5 atm **45.** 33 °C **47.** 0,099 atm **49.** CO_2, HCl, NH_3, SO_2, y H_2O **51.** (a) Funde a 0 °C, se vaporiza a 93,5 °C; (b) se licúa un poco por encima de 91 mmHg y probablemente solidifica a alrededor de 50 atm; (c) se licúa a alrededor de 20 °C y solidifica a aproximadamente −56 °C. **53.** (a) 0,0418 atm; (b) 0,110 atm; (c) 0,117 atm **55.** SO_2(g) sólo. **57.** (a) 0,22 kg; (b) 27 g de vapor **59.** El líquido subenfriado solidifica. **61.** (a) Fuerzas de London débiles y fuerzas dipolo-dipolo fuertes; (b) fuerzas de London moderadas; (c) fuerzas de London moderadas, fuerzas dipolo-dipolo moderadas; (d) enlaces de hidrógeno fuertes y fuerzas de London débiles; (e) todas las fuerzas son débiles. **63.** (c) < (b) < (d) < (a) **65.** Metanol debido al enlace de hidrógeno. **67.** Diamante. **69.** (a) Estructura de diamante con alternancia de átomo de silicio y carbono; (b) hibridación sp^2 para B y N; los orbitales 2*p* llenos del N solapan con los orbitales 2*p* vacíos del B para formar una estructura de enlace π. **71.** Sí, entre iones pequeños se producen fuerzas mayores. **73.** Hay dos maneras distintas de colocar la tercera capa en el empaquetamiento de esferas de la Figura 13.39. **75.** (a) Una celda con forma de rombo, formada por nueve símbolos, con un rombo coloreado en cada esquina y un cuadrado gris en el centro; hay otras celdas unidad posibles; (b) 1 cuadrado gris, 2 círculos, 1 rombo coloreado. **77.** 18,5 g/cm^3 **79.** (a) 335 pm; (b) 9,23 g cm^{-3}; (c) 15,5° **81.** (8 × $\frac{1}{8}$) + (6 × $\frac{1}{2}$) = cuatro iones Ca^{2+} y ocho iones F^-; (8 × $\frac{1}{8}$) + 1 = dos iones Ti^{4+} y (4 × $\frac{1}{2}$) + 2 = cuatro iones O^{2-}. **83.** (a) Ambos 6; (b) 4; (c) 7,62 × 10^{-23} cm^3; (d) 3,51 g/cm^3 **85.** (a), (b) y (c) estructura cúbica centrada en las caras con aniones y cationes ocupando huecos octaédricos. **87.** LiCl(s) (más negativa) < NaCl(s) < KCl(s) < RbCl(s) < CsCl(s) (menos negativa) (la energía reticular aumenta al disminuir el radio del catión). **89.** −645 kJ/mol; $MgCl_2$ es más estable que el MgCl sólido porque los iones Mg^{2+} atraen a los aniones más fuertemente que los iones Mg^+.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **93.** El isooctano tiene la presión de vapor más alto (43 en vez de 23,8 mmHg), por tanto, será más volátil. **96.** ΔH_{vap} disminuye al aumentar la temperatura **99.** A 1,00 bar, pe = 99,65 °C **102.** (a) 31 atm; (b) −0,25 °C **103.** 89 °C **106.** 54,5% de dímero, disminuyendo al aumentar la temperatura. **107.** 1,84 kg N_2 **110.** θ = 16,2°

Problemas de seminario **120.** 21 g/s^2 = 2,1 × 10^{-2} J/m^2

121. (a)
$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{15{,}971}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{14{,}55}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{0{,}160}{R}(T_2 - T_1)$$

(b) 169 K

CAPÍTULO 14

Ejemplos prácticos **1A.** 16,2% **1B.** (a) x_{H_2O} = 0,927; (b) 3,73 M; (c) 4,34 *m* **2A.** 0,03593 **2B.** (a) 0,3038 M; (b) 0,3426 *m*; (c) 0,005815 **3A.** Ácido oxálico **3B.** CCl_4 **4A.** (1) 31 g NH_4Cl; (2) 46 g NH_4Cl cristalizan si se siguen las recomendaciones (1) y (2). **4B.** KNO_3 > $KClO_4$ > K_2SO_4 **5A.** 0,378 atm **5B.** 6,33 atm **6A.** 112 mmHg hexano, 239 mmHg total **6B.** 13,0 mmHg tolueno, 64,5 mmHg total **7A.** x_{hexano} = 0,469 **7B.** $x_{tolueno}$ = 0,202 **8A.** 0,857 atm **8B.** 8,24 mg **9A.** 8,60 × 10^3 g/mol **9B.** 0,0005 atm **10A.** (a) 0,122 *m*; (b) 377 g/mol; (c) $C_{17}H_{20}O_6N_4$ **10B.** inferior a 760,0 mmHg **11A.** 3,9 atm **11B.** 0,56 mL.

Cuestiones de repaso **4.** 53,7% (m/m) **5.** (a) 17,1% (V/V); (b) 13,9% (m/m); (c) 13,7% (m/V) **6.** 1,83 × 10^3 L **7.** 0,683 g **8.** 0,410 *m* **9.** 1,85 M **10.** x_{CT} = 0,187, 18,7%, x_{CB} = 0,427, 42,7%, x_{CY} = 0,386, 38,6% **11.** (a) 7,80 M; (b) 24,4 M; (c) 34,0 *m*; (d) x_{glicol} = 0,242; (e) 75,8 mol % H_2O **12.** No saturada. **13.** (d) Ambos componentes son no polares. **14.** NH_2OH(s), debido a los enlaces de hidrógeno. **15.** (a) La cadena del hidrocarburo favorece la solubilidad del $C_7H_{15}OH$ en benceno y los enlaces de hidrógeno favorecen la solubilidad en agua. **16.** 4,48 × 10^{-1} M **17.** 40,6 mmHg benceno, 56,9 mmHg total **18.** $x_{benceno}$ = 0,714 **19.** 0,050 *m* C_2H_5OH **20.** C_2H_5OH > $HC_2H_3O_2$ > NaCl > $MgBr_2$ > $Al_2(SO_4)_3$ **21.** (a) 0,16 M Na^+; (b) 0,32 M; (c) 8,1 atm; (d) −0,60 °C **22.** 3,2 × 10^2 g/mol **23.** 1,2 × 10^2 g/mol **24.** 100,02 °C

Ejercicios **25.** Alcohol salicílico. **27.** (c) Ácido fórmico y (f) propilenglicol son solubles en agua; (b) ácido benzoico y (d) alcohol butílico son sólo un poco solubles; (a) yodoformo y (e) clorobenceno son insolubles. **29.** solubilidades: CaF_2 < MgF_2 < NaF < KF **31.** Sólo cierto en los casos en que la densidad del otro componente (por ejemplo, H_2O) es mayor que la del etanol. **33.** 21,6 g **35.** 4,80 × 10^{-4} M **37.** 113 mL **39.** 54,8 g **41.** 4,19 M, 5,26 *m* **43.** (a) x_{etanol} = 0,0979; (b) x_{urea} = 0,0122 **45.** 4,93 g **47.** 8,66 *m* **49.** (a) no saturada; (b) aproximadamente 3 g **51.** 4 × 10^2 g **53.** 1,40 × 10^{-3} M **55.** c = kP_{gas}; la solubilidad de los gases es pequeña y por tanto la variación del volumen no es apreciable. Como consecuencia, la masa de gas disuelto es aproximadamente proporcional a su presión. **57.** 23,2 mmHg **59.** $x_{tolueno}$ = 0,32 **61.** 1,29 × 10^3 mmHg **63.** El agua es expulsada por ósmosis. **65.** 22,4 L de disolvente; la ecuación de la presión osmótica se parece a la ecuación de los gases ideales. **67.** 2,8 × 10^5 g/mol **69.** 21 atm **71.** (a) 20. °C/*m*; (b) ciclohexano, debido al valor de K_f mayor **73.** $C_6H_4N_2O_4$ **75.** C_4H_4S **77.** 1,2 × 10^2 **79.** (a) −0,19 °C; (b) −0,37 °C; (c) −0,37 °C; (d) −0,56 °C; (e) −0,37 °C; (f) −0,19 °C; (g) < −0,19 °C **81.** NH_3(aq) + $HC_2H_3O_2$(aq) ⟶ NH_4^+(aq) + $C_2H_3O_2^-$(aq) (sal: electrolito fuerte).

Ejercicios avanzados y de recapitulación **84.** 29,3% **85.** 682 g H_2O **88.** 4,5 kg H_2O **91.** ~10% ácido palmítico **94.** fracción molar del agua = 0,99839 **97.** (a) 1,56 × 10^3 m^2 área particular; (b) 8,34 × 10^{-3} m^2 es el área de la superficie de un cubo de Au **102.** 34,62% O_2 **104.** 1,3 × 10^2 g

Problemas de seminario **106.** (a) El vapor tiene x_{HCl} > 0,50; (b) Porque la composición de vapor es diferente a la composición de la disolución y el punto de ebullición de la disolución que queda cambia al evaporarse. (c) x_{HCl} = 0,12 y 110 °C; (d) x_{HCl} = 0,111 **107** (a) 90,7%; (b) sí; (c) muy soluble en agua; se formará una disolución con un valor pequeño de x_{H_2O} **108.** (a) 0,92% masa/volumen tiene t_f = −0,60 °C; (b) t_f = −0,60 °C

CAPÍTULO 15

Ejemplos prácticos **1A.** $8{,}93 \times 10^{-3}$ M s^{-1} **1B.** $1{,}62 \times 10^{-4}$ M B s^{-1} **2A.** (a) $3{,}3 \times 10^{-4}$ M s^{-1}; (b) 0,37 M **2B.** 2,17 M **3A.** primer orden en N_2O_5 **3B.** $3{,}9 \times 10^{-7}$ M min^{-1} **4A.** $4{,}4 \times 10^{-1}$ M^{-2} s^{-1} **4B.** $2{,}4 \times 10^{-7}$ M s^{-1} **5A.** 1,0 M **5B.** primer orden, con $k = 7{,}3 \times 10^{-4}$ s^{-1} **6A.** 64,2% **6B.** 25,2 min **7A.** 272 mmHg **7B.** (a) $1{,}9 \times 10^{-7}$ mmHg; (b) $1{,}56 \times 10^{2}$ mmHg **8A.** primer orden (constante de vida media) con $k = 6{,}93 \times 10^{-3}$ s^{-1} **8B.** orden cero a partir de una representación de [A] frente a t, con $k = 9{,}28 \times 10^{-3}$ M/min **9A.** 43 s, a 75 °C **9B.** $T_2 = 311$ K **10A.** $2\,NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$; velocidad $= k_1\,[NO_2]^2$ **10B.** velocidad $= (k_1 \times k_3 \times k_2^{-1})\,[NO_2F_2]$, obtenida la ley de velocidad a partir de los datos experimentales de la ley de velocidad.

Cuestiones de repaso **4.** (a) $2{,}3 \times 10^{-3}$ M min^{-1}; (b) $3{,}8 \times 10^{-5}$ M s^{-1} **5.** (a) $3{,}1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} s^{-1}; (b) $3{,}1 \times 10^{-4}$ mol B L^{-1} s^{-1}; (c) $9{,}3 \times 10^{-4}$ mol C L^{-1} s^{-1} **6.** (a) At $t = 800$ s: velocidad de reacción $= 9{,}4 \times 10^{-4}$ M s^{-1}; (b) Para $[H_2O_2] = 0{,}50$ M, $T \approx 2100$ s **7.** (b) Es correcto **8.** $1{,}39 \times 10^{-4}$ M/min **9.** 0,0221 M min^{-1} **10.** (a) 60,0 min; (b) 45 min **11.** (a) 42,0 min; (b) 0,0165 min^{-1} **12.** (a) 19 min; (b) 0,18 g **13.** (a) 0,0160 min^{-1}; (b) 43,3 min; (c) 77,8 min; (d) 0,074 M **14.** (a) primer orden en A, segundo orden en B; (b) tercer orden total; (c) 0,102 M^{-2} s^{-1} **15.** Segundo orden: vida media no constante, se duplica la vida media en cada período de vida media. **16.** (d) **17.** (a) $1{,}6 \times 10^{2}$ kJ/mol; (b) $T = 6{,}5 \times 10^{2}$ K **18.** (a) II; (b) I; (c) III **19.** 0,0100 M/s **20.** ligeramente menor que 75 s **21.** 0,0080 M s^{-1} **22.** (a) 0,010 M s^{-1}; (b) 0,0048 M s^{-1}; (c) 0,0034 M s^{-1} **23.** (a) 0,00 M; (b) 0,32 M; (c) 0,47 M **24.** (a) velocidad $= k_{bim}[A][B]$: equivalente a la ley de velocidad observada, (b) velocidad $(k_1\,k_3/k_2)\,[A]\,[B]^2$: difiere de la ley empírica de velocidad.

Ejercicios **25.** $1{,}0 \times 10^{-3}$ M s^{-1} **27.** (a) 0,575 M; (b) 5,4 min **29.** (a) $3{,}52 \times 10^{-5}$ M/s; (b) 0,357 M; (c) $4{,}5 \times 10^{3}$ s **31.** (a) 3000 mmHg; (b) 1400 mmHg **33.** Velocidad $= [5{,}8 \times 10^{-3}\ M^{-1}\ min^{-1}][A]^1[B]^1$ **35.** (a) Primer orden en A; segundo orden en B; orden -1 en C; (b) $R_2 = \frac{1}{2}\,R_1$ **37.** (a) Verdadero; (b) falso, la vida media es independiente de [A] **39.** (a) 3,13%; (b) 0,00193 M/s **41.** 20,6 min **43.** (a) 218 min; (b) 2,3 L de CO_2 **45.** (a) Primer orden, valor constante de k; (b) $1{,}86 \times 10^{-3}$ s^{-1}; (c) 0,148 M **47.** Velocidad $= k[HI]^2$, segundo orden en HI y orden total con $k = 0{,}00118$ M^{-1} s^{-1} **49.** (a) Orden cero en A; (b) Vida media = 72 s **51.** (a) Primer experimento: velocidad inicial = 0,022 M min^{-1}; segundo experimento: velocidad inicial = 0,089 M min^{-1}; (b) La reacción es de segundo orden en A **53.** Velocidad de reacción $= k[A]^2$; $k = 0{,}020$ M^{-1} min^{-1} **55.** Orden cero: $t_{1/2} = \dfrac{[A]_0}{2k}$; Segundo orden: $t_{1/2} = \dfrac{1}{k[A]_0}$; la vida media para una reacción de orden cero es proporcional a $[A]_0$ mientras que la vida media para una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a $[A]_0$. Como consecuencia, la vida media para orden cero aumenta al aumentar [A] mientras que la vida media para una reacción de segundo orden disminuye al aumentar [A]. **57.** (a) También es necesaria la fracción de colisiones eficaces; (b) la fracción con energía suficiente para reaccionar aumenta espectacularmente, mientras que la energía cinética media, aumenta de forma más gradual; (c) el catalizador proporciona un camino alternativo con una E_a menor y con frecuencia un valor diferente de A. **59.** (a) 63 kJ/mol; (b) la representación de la energía potencial frente a la coordenada de reacción muestra $E_{productos} > E_{reactivos}$ por 21 kJ/mol and $E_{complejo\ activado} - E_{reactivos} = 84$ kJ/mol **61.** (a) Hay dos intermedios (B y C). (b) Hay tres estados de transición. (c) La etapa más rápida tiene la energía de activación más baja, por tanto la etapa 3 es la más rápida de la reacción seguida de la etapa 2. (d) El reactivo A (etapa 1) es el reactivo de la etapa limitante de la velocidad. (e) Endotérmica, necesita energía para ir desde A $\longrightarrow$ B; (f) exotérmica, se desprende energía cuando va desde A $\longrightarrow$ D **63.** (a) La representación de la línea recta con pendiente $= -E_a/R$; (b) 113 kJ/mol; (c) $2{,}2 \times 10^{2}$ s **65.** (a) 34,8 kJ/mol; (b) 61 °C **67.** (a) 51 kJ/mol; (b) No, no sigue la regla. **69.** (a) Un catalizador reacciona pero se recupera inalterado. (b) Un catalizador rebaja E_a *cambiando* el mecanismo de reacción. **71.** El platino, a diferencia de las enzimas, no es específico para las reacciones que cataliza. **73.** Debe haber un exceso de sustrato. **75.** La molecularidad y el orden de reacción sólo coinciden en procesos elementales. **77.** Primera etapa (rápida) $N_2O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$, segunda etapa (lenta) $H_2 + N_2O_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$ tercera etapa (rápida) $N_2 + H_2O \longrightarrow N_2O + H_2$ total: $2\,NO + 2\,H_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$ **79.** Primera etapa: $Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,Cl(g)$, segunda etapa: $2\,Cl(g) + 2\,NO(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$, total: $Cl_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2\,NOCl(g)$

Ejercicios avanzados y de recapitulación **81.** (a) Primer orden; (b) $k = 0{,}29$/min; (c) 0,10 M/min; (d) 0,064 M/min; (e) 0,29 M/min **82.** 1,86 M **85.** M^{1-0} sec^{-1} **90.** $1{,}9 \times 10^{2}$ minutos **95.** velocidad $= (k_1[Cl_2]/k_{-1})^{1/2} \times k_2 \times [CHCl_3]$, $k = 0{,}015$ **98.** $k = 1{,}0 \times 10^{-6}$ M^{-1} s^{-1} **99.** $k = 0{,}027$ s^{-1} **103.** El mecanismo no es consistente con la estequiometría de la reacción; la suma de las etapas elementales indica que HOBr es un producto y esto no se observa.

Problemas de seminario **104.** (d) $1{,}1 \times 10^{-3}$ M min^{-1}; (e) $5{,}5 \times 10^{-3}$ M min^{-1}; (f) $k_{media} = 0{,}071$ min^{-1} y velocidad de reacción $= k[C_6H_5N_2Cl]$; (g) 9,8 min; (h) aprox. 21 min; (j) 0,0661 min^{-1} **105.** (a) primer orden en cada reactivo, segundo orden total; (b) $3{,}7 \times 10^{-5}$ M s^{-1}; (c) $6{,}2 \times 10^{-3}$ M^{-1} s^{-1}; (d) $k_1 = 0{,}0014$ M^{-1} s^{-1}, $k_{II} = 0{,}0030$ $M^{-1}s^{-1}$, $k_{24} = 0{,}062$ $M^{-1}s^{-1}$, $k_{III} = 0{,}012$ M^{-1} s^{-1}; (e) 51 kJ/mol; (f) La primera etapa es la más lenta porque implica dos aniones que se repelen entre sí.

CAPÍTULO 16

Ejemplos prácticos **1A.** 0,263 M **1B.** 0,25 M **2A.** $7{,}1 \times 10^{2}$ **2B.** $1{,}7 \times 10^{-8}$ **3A.** $1{,}7 \times 10^{-6}$ **3B.** $K_c = 95$ **4A.** $K_c = [Ca^{2+}]^5[HPO_4^{2-}]^3/[H^+]^4$ **4B.** $K_c = [H_2]^4/[H_2O]^4$; $K_p = (P_{H_2})^4/(P_{H_2O})^4$; $K_p = K_c$ **5A.** Hacia la derecha, para formar más productos. **5B.** En el equilibrio habrá más moles de reactivos y menos moles de productos de los que había inicialmente. **6A.** El equilibrio se desplaza hacia la derecha. **6B.** (a) No hay ningún efecto; (b) se desplaza hacia la izquierda; (c) no hay ningún efecto. **7A.** $[N_2O_4]$ aumenta y $[NO_2]$ disminuye. **7B.** No hay ningún efecto **8A.** Mayor a temperaturas más altas **8B.** $[NH_3(g)]$ será mayor a ~100 °C **9A.** $2{,}3 \times 10^{-4}$ **9B.** 25,2 g **10A.** $K_c = 1{,}5 \times 10^{-4}$, $K_p = 3{,}7 \times 10^{-3}$ **10B.** $K_p = 0{,}022$ **11A.** 0,481 atm **11B.** 0,716 atm **12A.** 0,262 mol **12B.** (a) disminuyen (b) 0,0118 mol **13A.** $[Ag^+] = [Fe^{2+}] = 0{,}489$ M; $[Fe^{3+}] = 0{,}71$ M **13B.** $[V^{3+}] = [Cr^{2+}] = 0{,}0057$ M; $[V^{2+}] = [Cr^{3+}] = 0{,}154$ M

Cuestiones de repaso **4.** (a) $[NO_2]^2/[NO]^2[O_2]$; (b) $[Zn^{2+}]/[Ag^+]^2$; (c) $[OH^-]^2/[CO_3^{2-}]$ **5.** (a) $P\{CH_4\}P\{H_2S\}^2/(P\{CS_2\}P\{H_2\}^4)$; (b) $P\{O_2\}^{1/2}$; (c) $P\{CO_2\}\ P\{H_2O\}$ **6.** (a) $[N_2O]/([N_2][O_2]^{1/2})$; (b) $[HBr]/([H_2]^{1/2}[Br_2]^{1/2})$; (c) $[NH_3]/([N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2})$; (d) $[ClF_3]/([Cl_2]^{1/2}[F_2]^{3/2})$; (e) $[NOF_2]/([N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}[F_2])$ **7.** (a) 0,0431; (b) $3{,}1 \times 10^{3}$; (c) 66 **8.** $9{,}7 \times 10^{-10}$ **9.** (d): 1 mol I_2 es el reactivo limitante **10.** 1,9 **11.** $2{,}0 \times 10^{-37}$ **12.** (a) 0,0578 mol O_2; (b) 0,232 mol O_2 **13.** (a) 0,0431; (b) 42; (c) 6,1 **14.** $1{,}2 \times 10^{2}$ **15.** (a) $K_c = (n_{CO})\,(n_{H_2O})/(n_{CO_2})\,(n_{H_2})$ Como cada una de las especies tiene un coeficiente igual a la unidad, K_c no depende del volumen del recipiente. (b) $K_p = K_c = 0{,}659$ **16.** (a) 26,3; (b) 0,613 **17.** (a) 0,011; (b) 1,3 **18.** (a) $Q_c \neq K_c$, por tanto no se encuentra en equilibrio; (b) hacia la derecha **19.** (a) Desplazamiento a la derecha; (b) no hay desplazamiento; (c) desplazamiento a la derecha **20.** (b) y (d) desplazamiento a la derecha con un aumento de temperatura **21.** (a) aumentan; (b) disminuyen; (c) disminuyen; (d) no hay ningún efecto; (e) disminuyen **22.** 0,234 mol de HI, 0,033 mol de H_2 y I_2 **23.** 0,0165 mol de I_2 **24.** 1,154 atm.

Ejercicios **25.** (a) $2\,COF_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CF_4(g)$, $K_c = [CO_2][CF_4]/[COF_2]^2$; (b) $Cu(s) + 2\,Ag^+(aq) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$, $K_c = [Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$; (c) $S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}(aq) + 2\,Fe^{3+}(aq)$, $K_c = [SO_4^{2-}]^2[Fe^{3+}]^2/([S_2O_8^{2-}][Fe^{2+}]^2)$ **27.** (a) 0,0012; (b) $5{,}55 \times 10^{2}$; (c) 0,429 **29.** $K_p = 0{,}0313$, $K_c = 1{,}28 \times 10^{-3}$ **31.** $1{,}8 \times 10^{6}$ **33.** 0,106 **35.** 0,516 **37.** (a) $NH_3(g) + 7/4\,O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + 3/2\,H_2O(g)$; (b) $4{,}0 \times 10^{19}$ **39.** no, $Q_c < K_c$ **41.** 0,116 mol $SbCl_5$, 0,17 mol $SbCl_3$, 0,0440 mol Cl_2 **43.** 0,949 g **45.** (a) no, $Q_c \neq K_c$; (b) hacia la derecha, $Q_c < K_c$; (c) 0,112 mol COF_2, 0,279 mol CO_2, 0,0905 mol CF_4 **47.** mole % = 78,0% HI **49.** 5,58 atm **51.** $[Cd^{2+}] = 0{,}257$ M, $[Cr^{2+}] = 0{,}514$ M, $[Cr^{3+}] = 0{,}486$ M; masa mínima de Cd = 10,3 g **53.** (b) **55.** 0,539 atm O_2, 0,601 atm total **57.** 30,1 atm $COCl_2$, 32,4 atm total **59.** La eliminación constante de producto(s) hace que $Q < K$, como resultado, la reacción se desplaza continuamente hacia la derecha. **61.** (a) Disminuyen; (b) aumentan; (c) no hay ningún efecto; (d) no hay ningún efecto **63.** (a) [NO] aumenta; (b) aumenta la velocidad de reacción. **65.** En comparación con el "estado perturbado" que se alcanza al aumentar la presión, P_{N_2} disminuye al restablecerse el equilibrio.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **69.** $[Fe^{2+}] = 0{,}111$ M, $[Fe^{3+}] = 0{,}049$ M, $[Ag^+] = 0{,}15$ M **70.** 2,79 atm **72.** $K_p = 2{,}1 \times 10^{-2}$ **74.** 12,1 **77.** 0,177 **78.** 88,1 g/mol **81.** $K_p = 3{,}36 \times 10^{-4}$ **83.** 0,085 mol CH_4, 0,070 mol de H_2O, 0,12 mol de CO_2, 0,16 mol H_2 **87.** 24,6 atm

Problemas de seminario **88.** 4,0 **89.** $K_c \approx 0{,}015$ a 623 K **90.** $K_p = 4{,}8 \times 10^{-6}$

CAPÍTULO 17

Ejemplos prácticos **1A.** Ácidos: (a) HF y H_3O^+; (b) HSO_4^- y NH_4^+; (c) HCl y $HC_2H_3O_2$; las otras especies son bases **1B.** $HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$, $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$, $PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq)$, $HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$ **2A.** $[H_3O^+] = 1{,}4 \times 10^{-3}$ M, $[OH^-] = 7{,}1 \times 10^{-12}$ M **2B.** 3,11 L **3A.** $[I^-] = 0{,}0025$ M, $[OH^-] = 4{,}0 \times 10^{-12}$ M, pH = 2,60 **3B.** 1,466 **4A.** 11,52 **4B.** 13,74 **5A.** $2{,}9 \times 10^{-4}$ **5B.** $2{,}6 \times 10^{-6}$ **6A.** 1,80 **6B.** 2,66 **7A.** 2,29 **7B.** 11,28 **8A.** 5,5% en 0,20 M, 17% en 0,020 M **8B.** $1{,}4 \times 10^{-4}$ **9A.** $3{,}7 \times 10^{-2}$ M $= [H_3O^+] = [HOOCCH_2COO^-]$, $[^-OOCCH_2COO^-] = 2{,}0 \times 10^{-6}$ M **9B.** $K_{a_1} = 5{,}3 \times 10^{-5}$, $K_{a_2} = 5{,}3 \times 10^{-7}$

10A. 0,011 M $= [SO_4^{2-}]$, $[H_3O^+] = 0{,}21$ M, $[HSO_4^-] = 0{,}19$ M **10B.** 0,0060 M $= [SO_4^{2-}]$, $[HSO_4^-] = 0{,}014$ M, $[H_3O^+] = 0{,}026$ M **11A.** (a) ácido; (b) neutra; (c) básica **11B.** $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$, $H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_3PO_4(aq)$; la

ionización ácida se produce en gran medida. **12A.** Clorohidrato de codeína **12B.** básico **13A.** 8,08 **13B.** $3{,}6 \times 10^{-3}$ M **14A.** $HClO_4$; CH_2FCOOH **14B.** H_2SO_3; CCl_3FCH_2COOH **15A.** (a) El BF_3 es un ácido de Lewis, el NH_3 es una base de Lewis; (b)) el H_2O es una base de Lewis, el Cr^{3+} es un ácido de Lewis. **15B.** Los iones hidróxido y cloruro son bases de Lewis; el $Al(OH)_3$ y $SnCl_4$ son ácidos de Lewis.

Cuestiones de repaso **4.** (a) Ácido; (b) base; (c) base; (d) ácido; (e) ácido **5.** (a) IO_3^-; (b) $C_6H_5COO^-$; (c) PO_4^{3-}; (d) $C_2H_5NH_2$ **6.** $[H_3O^+]$ = (a) 0,00165 M; (b) $1{,}1 \times 10^{-12}$ M; (c) $2{,}3 \times 10^{-12}$ M; (d) $5{,}8 \times 10^{-4}$ M; $[OH^-]$ = (a) $6{,}1 \times 10^{-12}$ M; (b) 0,0087 M; (c) 0,00426 M; (d) $1{,}7 \times 10^{-11}$ M **7.** (a) 2,35; (b) 3,212; (c) 11,83; (d) 11,98 **8.** $[H_3O^+]$ = 0,11 M **9.** 2,7 **10.** La respuesta 4 es la correcta, pH < 13. Si fuera una base fuerte, $[OH^-]$ = 0,10 M **11.** $1{,}30 \times 10^{-5}$ **12.** (a) 0,0030 M; (b) 2,62 **13.** 1,4 g **14.** 0,028 M **15.** (a) $1{,}4 \times 10^{-4}$ M; (b) $1{,}4 \times 10^{-4}$ M; (c) $4{,}7 \times 10^{-8}$ M **16.** Solamente se escriben los productos: (a) $NH_3(aq) + NO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$; (b) $Na^+(aq) + HNO_2(aq) + OH^-(aq)$; (c) $K^+(aq) + HC_7H_5O_2(aq) + OH^-(aq)$; (d) no hay reacción; (e) $C_6H_5NH_2(aq) + Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$ **17.** 4,51 **18.** (a) $6{,}7 \times 10^{-6}$; (b) $5{,}6 \times 10^{-11}$; (c) $1{,}0 \times 10^{-4}$ **19.** 8,58 **20.** Los átomos electronegativos de Cl atraen la densidad electrónica desde el enlace O—H. **21.** (a) HI; (b) $HOClO$; (c) $H_3CCH_2CCl_2COOH$ **22.** (a) base; (b) ácido; (c) base **23.** Los ácidos son: (a) SO_3; (b) $Zn(OH)_2$ **24.** pH decreciente: (b) > (c) > (d) > (a)

Ejercicios **25.** Las bases son: (a) H_2O, OBr^-; (b) H_2O, SO_4^{2-}; (c) HS^-, OH^-; (d) OH^-, $C_6H_5NH_2$ **27.** NH_3 **29.** (a) Hacia adelante; (b) inversa; (c) inversa **31.** $4{,}0 \times 10^{-14}$ M, 13,40 **33.** $1{,}96 \times 10^{-3}$ M **35.** 8,5 mL **37.** 0,0539 L **39.** 10,20 **41.** $9{,}8 \times 10^{-3}$ M; pH = 2,01 **43.** $2{,}7 \times 10^{-3}$ **45.** 0,073 M = $[H_3O^+]$, $[OH^-] = 1{,}4 \times 10^{-13}$ M, pH = 1,14, pOH = 12,86 **47.** 11,0 **49.** 0,063 g **51.** (a) pH = 11,23; (b) 34 mg NaOH **53.** (b) **55.** (a) 0,0053; (b) 0,53% **57.** 0,0098 M **59.** No, el grado de ionización se basa en el supuesto que $[HC_2H_3O_2]_{inicial} \approx [HC_2H_3O_2]_{inicial} - [HC_2H_3O_2]_{equilibrio}$ que no es válido para el 13% de ionización. **61.** Hay poco PO_4^{3-} procedente de la tercera ionización. **63.** $[S^{2-}] = K_2 = 1 \times 10^{-19}$ M, (a) $8{,}7 \times 10^{-5}$ M = $[H_3O^+] = [HS^-]$; (b) $2{,}2 \times 10^{-5}$ M = $[H_3O^+] = [HS^-]$; (c) $9{,}5 \times 10^{-7}$ M = $[H_3O^+] = [HS^-]$ **65.** $2{,}0 \times 10^{-3}$ M = $[H_3O^+]$ = $[HOOC(CH_2)_4COO^-]$, $[OH^-] = 5{,}0 \times 10^{-12}$ M, $[HOOC(CH_2)_4COOH]$ = 0,10 M, $[^-OOC(CH_2)_4COO^-] = 3{,}9 \times 10^{-6}$ M **67.** (a) neutra; (b) básica; (c) neutra; (d) básica; (e) ácida **69.** 10,23 **71.** 9,18 **73.** (a) $HSO_3^- + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$, $HSO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_2SO_3(aq)$, ácida; (b) $HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$, $HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_2S(g)$, basic; (c) $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$, $HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + H_2PO_4^-(aq)$, basic **75.** (a) $HClO_3$; (b) HNO_2; (c) H_3PO_4 **77.** La propilamina tiene la Kb mayor (las cadenas de hidrocarburos tienen una electronegatividad baja) y la ortocloroanilina, la Kb más pequeña (el grupo que retira electrones disminuye la basicidad) **79.** Bases de Lewis: (a) OH-; (b) N_2H_4; (c) $(C_2H_5)_2O$ **81.** $I_2(aq)$ (ácido de Lewis) + I- (aq) (base de Lewis) I_3^- (aq) **83.**

Ejercicios avanzados y de recapitulación **85.** (a) Base; (b) base; (c) ácido o base; (d) ácido **86.** 2,1 mM **87.** (a) No se ajustan; (b) se ajustan a pH ≈ 5; (c) no se ajustan; (d) se ajustan a pH ≈ 11; (e) se ajustan a pH ≈ 11; (f) no se ajustan; (g) se ajustan a pH ≈ 5; (h) se ajustan a pH ≈ 2; (i) no se ajustan **91.** 5×10^{-3} **92.** (a) No podríamos utilizar (a), (b) o (d); utilizar (c) 0,096 g de NH_4Cl **95.** (b) pH = 2,88, 11,11, 8,8 **96.** (b) 5,43%; (c) $K_a = 1{,}3 \times 10^{-5}$ **100.** 9,73 g **101.** pH = 0,16

Problemas de seminario **106.** (b) pH = 1,14 **107.** (a) pH = 2,15; (b) pH = 11,95 (c) pH = 9,23

CAPÍTULO 18

Ejemplos prácticos **1A.** HF 0,500 M: $[H_3O^+]$ = 0,018 M, [HF] = 0,482 M; HF 0,500 M/0,100 M HCl: $[H_3O^+]$ = 0,103 M; [HF] = 0,497 M **1B.** 90 gotas **2A.** $[H_3O^+] = 1{,}2 \times 10^{-4}$ M, $[CHO_2^-]$ = 0,150 M **2B.** 15 g **3A.** Se produce una reacción obteniéndose ácido acético, formándose una disolución reguladora de ácido acético-ion acetato. **3B.** Se produce una reacción obteniéndose una disolución reguladora de amoníaco-cloruro de amonio. **4A.** 3,96 **4B.** 4,51 **5A.** 21 g **5B.** El pH calculado es 5,09. **6A.** (a) 3,54; (b) 3,53; (c) 3,55 **6B.** 1,3 mL **7A.** (a) 0,824; (b) 1,238; (c) 7,00; (d) 11,98 **7B.** (a) 12,21; (b) 11,79; (c) 7,00 **8A.** (a) 2,02; (b) 2,70; (c) 3,18; (d) 8,08 **8B.** (a) 11,14; (b) 9,74; (c) 9,26; (d) 5,20 **9A.** 12,18 **9B.** 10,45

Cuestiones de repaso **4.** (a) 0,0892 M; (b) $1{,}1 \times 10^{-13}$ M; (c) $4{,}0 \times 10^{-5}$ M; (d) 0,0892 M **5.** (a) $2{,}9 \times 10^{-3}$ M; (b) 0,102 M; (c) 0,102 M; (d) $3{,}4 \times 10^{-12}$ M **6.** (a) $CHO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HCHO_2(aq) + H_2O(l)$, $HCHO_2(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CHO_2^-(aq) + H_2O(l)$; (b) $C_6H_5NH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+(aq) + H_2O(l)$, $C_6H_5NH_3^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5NH_2(aq) + H_2O(l)$; (c) $HPO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + H_2O(l)$, $H_2PO_4^-(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$ **7.** (a) 4,64; (b) 9,68 **8.** 0,77 M **9.** 0,53 M **10.** 0,60 mol $NaC_2H_3O_2$ **11.** $1{,}4 \times 10^{-3}$ **12.** (a) 9,5 g; (b) 3,86 **13.** (a) neutra: azul de bromotimol, básica: fenolftaleína, el resto en disolución ácida; (b) 4,7; 6,0 **14.** (a) incoloro; (b) rojo; (c) azul; (d) azul **15.** (a) 36,3 mL; (b) 25,8 mL **16.** Punto de equivalencia (a) pH = 7,00, azul de bromotimol; (b) pH = 4,62, rojo de metilo; (c) pH = 9,38, fenolftaleína; (d) pH = 10,6, amarillo de alizarina R; la neutralización a PO_4^{3-} (aq) no es posible. **17.** (a) 1,346; (b) 2,034 **18.** (a) 11,85; (b) 1,426 **19.** (a) 2,87; (b) 3,51 **20.** (a) 8,79; (b) 1,66 **21.** (a) 3,10; (b) 4,20; (c) 8,00; (d) 11,11 **22.** $NaHSO_4$.

Ejercicios **23.** (a) +1,05 unidades; (b) el pH no se ve afectado **25.** (a) 0,035 M; (b) $4{,}0 \times 10^{-4}$ M; (c) $3{,}9 \times 10^{-3}$ M **27.** Las disoluciones reguladoras son: (c), (e) y (f). **29.** 8,88 **31.** (a) 4,8 g; (b) 0,40 g $(NH_4)_2SO_4$ **33.** 9,16 **35.** 100 mL de $HCHO_2$ 0,100 M, 58 mL de $NaCHO_2$ 0,100 M **37.** (a) pH = 3,89 a pH = 5,89; (b) 0,100 mol de ácido base por litro **39.** (a) 3,48; (b) 3,52; (c) 1,23 **41.** (a) 9,01; (b) Sí para la dilución a 1,00 L pero no a 1000 L, porque los componentes de la disolución reguladora están demasiado diluidos; (c) 8,99; (d) 1,1 mL **43.** (a) Cada indicador sólo sirve para fijar el pH en una región bastante pequeña. (b) Un indicador es un ácido débil y consume una base en una valoración ácido-base. **45.** (a) rojo; (b) amarillo; (c) amarillo; (d) amarillo; (e) rojo; (f) amarillo **47.** pK_{HIn} = 3,84; el 2,4-dinitrofenol es un indicador relativamente bueno (dentro del 1% de volumen en el punto de equivalencia). Para un trabajo, más exacto, se necesita un indicador mejor. **49.** 0,1508 M **51.** 11,63 **53.** En cada caso, el número de moles de ácido es el mismo, ya que los moles de valorante y el volumen en el punto de equivalencia son iguales. En el punto de equivalencia, el pH difiere debido a que las bases conjugadas que se forman tienen diferente fuerza. **55.** (a) pH inicial = 13,00, pH en el punto de equivalencia = 7,00, 12,5 mL de disolución de HI, fenolftaleína; (b) pH inicial = 11,62, pH en el punto de equivalencia = 4,96; 40,0 mL de disolución de HCl, rojo de metilo **57.** (a) 11,9 mL; (b) 17,4 mL (c) 17,5 mL **59.** (a) pH inicial = 1,59, pH equiv = 7,43, azul de bromotimol; (b) pH inicial = 2,26, pH equiv = 8,11, azul de timol; (c) pH inicial = 4,35, pH equiv = 10,20, amarillo de alizarina R **61.** pOH inicial = 1,00; después de 24,00 mL de HCl, pOH = 2,69; en el punto de equivalencia (25,00 mL de HCl añadido), pOH = 7,00; después de la adición de 33,00 mL HCl, pOH = 12,14 **63.** básica **65.** (a) $H_3PO_4(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(aq) + HCO_3^-(aq)$, $H_2PO_4^-(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + HCO_3^-(aq)$, $HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons PO_4^{3-}(aq) + H_2O(l)$; (b) el Na_2CO_3 no es una base suficientemente fuerte para eliminar el tercer protón del H_3PO_4. **67.** $K_{a_1} = 1{,}6 \times 10^{-3}$, $K_{a_2} = 1{,}0 \times 10^{-8}$ **69.** (a) 0,0038 M; (b) 0,49 M **71.** (a) No es posible. (b) La disolución termina con un valor apreciable de $[HC_2H_3O_2]$. (c) Sí. (d) Se termina con $BaCl_2$(aq), NH3(aq), NH4Cl(aq) sin reaccionar; (e) sí; (f) no es posible, la disolución será básica.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **73.** (b) 2,8 % de NaCl, (c) azul de bromotimol o rojo fenol **74.** (a) 27,8 mL; (b) 3,3 mL; (c) $2{,}1 \times 10^2$ mL **76.** (a) No hay cambio brusco; (b) % de HCl todavía sin neutralizar = 18 % **79.** (a) pH = pK_a + log[f/(1 − f)]; (b) 9,57 **80.** (a) pH = 7,40, $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ = 1,6; (b) 26 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ **81.** 3 gotas **83.** (a) reacción 1: 1×10^{-14}, reacción 2: $1{,}8 \times 10^{9}$; (b) el valor elevado de la constante de equilibrio **87.** (a) pH inicial = 8,35, pH final = 3,33; (b) pH inicial = 12,15, 90 % de la valoración: pH = 9,38; (c) 119 mL de HCl 0,100 M; (d) 189 mL de HCl 0,100M; (e) 8,3 % de Na_2CO_3 **91.** (a) No hay cambio significativo; (b) pH = 4,40; (c) pH = 3,82 **92.** pH en el punto de equivalencia = 7,9, azul de bromotimol o rojo fenol, disolución reguladora, $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ = 5 **93.** pK_a = 12,2 **94.** pH = 8,23

Problemas de seminario **98.** (a) Las curvas se cruzan en el punto de semiequivalencia de la valoración, donde pH = pK_a = 4,74. (b) Hay tres especies que contienen carbonato: H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-}. Las intersecciones se producen en los puntos de semiequivalencia de cada etapa de la valoración en el pH = pK_{a_1} = 6,36 y pH = pK_{a_2} = 10,33; (c) Hay cuatro especies que contienen fosfato: H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. Los puntos de intersección se producen para pH = pK_{a_1} = 2,15, pH = pK_{a_2} = 7,20 y pH = pK_{a_3} = 12,38

CAPÍTULO 19

Ejemplos prácticos **1A.** $[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$, $[Ag^+]^3[PO_4^{3-}]$ **1B.** $CaHPO_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + HPO_4^{2-}(aq)$, $K_{sp} = [Ca^{2+}][HPO_4^{2-}]$ **2A.** 3×10^{-7} **2B.** $1{,}9 \times 10^{-9}$ **3A.** 2×10^{-10} M **3B.** 0,55 mg **4A.** $1{,}3 \times 10^{-4}$ M **4B.** 1×10^{-29} M **5A.** Se produce la precipitación. **5B.** 10 gotas **6A.** La precipitación no es completa. **6B.** 0,02 M **7A.** 0,12 % **7B.** El cromato de sodio es el mejor agente precipitante: $[Ba^{2+}] = 5{,}5 \times 10^{7}$ M **8A.** No se produce la precipitación. **8B.** Se produce la precipitación. **9A.** 0,074 M **9B.** $8{,}9 \times 10^{-3}$ M **10A.** (a) $Cu^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$; (b) $Cu(OH)_2(s) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq)$; (c) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 4\ H_3O^+(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 4\ NH_4^+(aq)$ **10B.** (a) $Zn^{2+}(aq) + 4\ NH_3(aq) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq)$; (b) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 4\ H_3O^+(aq) \rightleftharpoons [Zn(H_2O)_4]^{2+}$

(aq) + 4 NH_4^+ (aq); **(c)** $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ (aq) + 2 OH^- (aq) $\rightleftharpoons$ $Zn(OH)_2$(s) + 4 H_2O(l); **(d)** $Zn(OH)_2$(s) + 2 OH^- (aq) $\rightleftharpoons$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$(aq) **11A.** Se produce la precipitación. **11B.** La precipitación no se produce **12A.** 0,84 M **12B.** 0,20 M **13A.** 4×10^{-6} M **13B.** La solubilidad disminuye porque disminuye Ksp. **14A.** Para el FeS, Qsp es menor que Ksp, no se produce la precipitación de FeS(s); para el Ag2S(s), Qsp es mayor que Ksp, se producirá la precipitación de Ag2S(s). **14B.** PH = 2,7.

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** $[Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$; **(b)** $[Ra^{2+}][IO_3^-]^2$; **(c)** $[Ni^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$; **(d)** $[PuO_2^{2+}][CO_3^{2-}]$ **5.** **(a)** $Fe(OH)_3$(s) $\rightleftharpoons$ Fe^{3+}(aq) + 3 OH^-(aq); **(b)** BiOOH(s) $\rightleftharpoons$ BiO^+(aq) + OH^-(aq); **(c)** Hg_2I_2 (s) $\rightleftharpoons$ Hg_2^{2+}(aq) + 2 I^-(aq); **(d)** $Pb_3(AsO_4)_2$(s) $\rightleftharpoons$ 3 Pb^{2+}(aq) + 2 AsO_4^{3-}(aq) **6.** **(a)** $[Cr^{3+}][F^-]^3$; **(b)** $[Au^{3+}]^2[C_2O_4^{2-}]^3$; **(c)** $[Cd^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$; **(d)** $[Sr^{2+}][F^-]^2$ **7.** **(a)** $s = 1,1 \times 10^{-5}$ M; **(b)** $s = 2,2 \times 10^{-7}$ M; **(c)** $s = 7 \times 10^{-5}$ M; **(d)** $s = 4,5 \times 10^{-5}$ M **8.** **(a)** $1,4 \times 10^{-5}$; **(b)** $8,8 \times 10^{-6}$; **(c)** $2,7 \times 10^{-11}$ **9.** **(d)** Es correcto **10.** **(a)** $s = 1,7 \times 10^{-4}$ M; **(b)** $s = 7,3 \times 10^{-6}$ M; **(c)** $s = 1,4 \times 10^{-8}$ M **11.** **(a)** La solubilidad disminuye; **(b)** la solubilidad aumenta; **(c)** la solubilidad aumenta **12.** **(a)** Se produce la precipitación. **(b)** La precipitación no se produce. **(c)** La precipitación no se produce. **13.** 0,014 % sin precipitar **14.** **(a)** AgI; **(b)** $[I^-] = 2,7 \times 10^{-4}$ M; **(c)** $[Ag^+] = 3,1 \times 10^{-11}$ M; **(d)** Ag^+ y Pb^{2+} pueden separarse. **15.** NH_4Cl(aq) **16.** **(a)** Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + Na^+(aq) + Br^-(aq) $\longrightarrow$ AgBr(s) + Na^+(aq) + NO_3^-(aq); **(b)** no hay reacción; **(c)** no hay reacción; **(d)** $Cu(OH)_2$(s) + 4 NH_3(aq) $\longrightarrow$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(aq) + 2 OH^-(aq); **(e)** Fe^{3+}(aq) + 3 NH_3(aq) + 3 H_2O $\longrightarrow$ $Fe(OH)_3$(s) + 3 NH_4^+(aq); **(f)** Ag_2SO_4(s) + 4 NH_3(aq) $\longrightarrow$ 2 $[Ag(NH_3)_2]^+$(aq) + SO_4^{2-}(aq); **(g)** $CaSO_3$(s) + 2 H_3O^+(aq) $\longrightarrow$ Ca^{2+}(aq) + 3 H_2O(l) + SO_2(g) **17.** $Cu(OH)_2$(s) + 2 H_3O^+ (aq) $\longrightarrow$ Cu^{2+}(aq) + 4 H_2O(l) (con ambos HCl y HNO_3); $Cu(OH)_2$(s) + 4 NH_3(aq) $\longrightarrow$ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(aq) + 2 OH^-(aq) **18.** HCl(aq) **19.** NH_3(aq). **20.** La precipitación se produce. **21.** La precipitación no se produce **22.** $2,8 \times 10^{-3}$ M.

Ejercicios **23.** AgI < AgCN < $AgIO_3$ < Ag_2SO_4 < $AgNO_2$ **25.** Sí **27.** 11 mg **29.** $4,5 \times 10^{-3}$ M **31.** $5,30 \times 10^{-5}$ **33.** Tanto el KI como el $AgNO_3$ reducen la solubilidad debido al efecto del ion común. **35.** $1,5 \times 10^{-3}$ **37.** 0,079 M **39.** no con CrO_4^{2-}; sí con Ag+ **41.** 27 ppm **43.** La precipitación se produce. **45.** 8,32 **47.** **(a)** Se produce la precipitación del AgCl(s); **(b)** Se produce la precipitación del AgBr(s); **(c)** No se produce la precipitación del $Mg(OH)_2$(s); **49.** Precipita el CaC_2O_4. **51.** 0,052 % **53.** 2,5 %; 0,16 M **55.** La concentración del $AgNO_3$ establece el volumen necesario pero no afecta a la separación. **57.** **(a)** CrO_4^{2-}; **(b)** $1,6 \times 10^{-6}$ M; **(c)** Los dos aniones se separan efectivamente. **59.** $MgCO_3$, FeS, $Ca(OH)_2$ **61.** 9,60 **63.** **(a)** 3,41; **(b)** 0,96 g **65.** Se forma $[PbCl_3]^-$ (aq) en HCl(aq) **67.** $2,0 \times 10^{38}$ **69.** Se produce la precipitación de AgI(s) porque $Q_{sp} > K_{sp}$. **71.** $1,4 \times 10^{-6}$ g **73.** Con $[H_3O^+]$ un poco mayor que $1,8 \times 10^{-5}$ M, la separación es prácticamente completa. **75.** **(a)** Q_{spa} $(1,7 \times 10^{7})$ < K_{spa}, por tanto, se produce la precipitación del MnS(s). **(b)** Aumenta $[C_2H_3O_2^-]$ hasta 0,21 M **77.** El Pb^{2+} se pierde y podría interferir en la detección del ion Ag^+. **79.** **(a)** y **(c)** son las conclusiones válidas.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **81.** 68% **83.** 38% no precipitado **85.** 0,012 M **88.** 2 g MnS/L **91.** **(a)** sí; **(b)** no; **(c)** sí **94.** $1,2 \times 10^{-16}$ **96.** $1,6 \times 10^{-5}$ M **97.** $0,5 \times 10^{-4}$ M **99.** **(a)** Ag_2SO_4(s) + Ba^{2+}(aq) + 2 Cl^- (aq) $\longrightarrow$ $BaSO_4$(s) + 2 AgCl(s); **(b)** 0,63 g Ag_2SO_4(s).

Problemas de seminario **100.** $3,0 \times 10^{-4}$ **102.** **(a)** $1,7 \times 10^{-4}$ M; **(b)** $1,7 \times 10^{-6}$ M; **(c)** $2,8 \times 10^{-2}$ M; **(d)** $[Mg^{2+}] = 0,059$ M (escasa precipitación); **(e)** $1,4 \times 10^{-9}$ M (hay precipitación).

CAPÍTULO 20

Ejemplos prácticos **1A.** **(a)** Disminuye; **(b)** aumenta **1B.** **(a)** Dudoso; **(b)** aumenta **2A.** 83,0 J mol^{-1} K^{-1} **2B.** 402 J/mol **3A.** per mol NH_3(g): −99,4 J K^{-1} **3B.** 312,4 J mol^{-1} K^{-1} **4A.** **(a)** caso 2; **(b)** caso 4 **4B.** **(a)** altas temperaturas; **(b)** bajas temperaturas **5A.** −1484 kJ **5B.** −70,48 kJ **6A.** **(a)** $K_{eq} = P[SiCl_4]/P[Cl_2]^2 = K_p$; **(b)** $K_{eq} = [HOCl][H^+][Cl^-]/P[Cl_2]$ **6B.** $K = [Pb^{2+}]^3P[NO]^2/([NO_3^-]^2[H^+]^8)$ **7A.** $\Delta G^\circ_r = +4,73$ kJ; la reacción tal como está escrita no es espontánea a 298 K. **7B.** El NO_2 se convertirá espontáneamente en N_2O_4 (Q > K). **8A.** $8,5 \times 10^{-17}$ **8B.** $K_{eq} = 4 \times 10^{-5}$, no hay reacción apreciable **9A.** 607 K **9B.** **(a)** $1,5 \times 10^{7}$; **(b)** $1,7 \times 10^{3}$ **10A.** 1240 K **10B.** 5×10^{6}.

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** Aumenta; **(b)** disminuye; **(c)** dudoso; **(d)** disminuye **5.** **(a)** H_2O(g); **(b)** 50,0 g Fe; **(c)** Br_2(l); **(d)** SO_3(g) **6.** **(a)** 3; **(b)** 2; **(c)** 1; **(d)** 4 **7.** **(b)** es correcto **8.** **(d)** es correcto **9.** **(d)** es correcto **10.** −285 J mol^{-1} K^{-1} **11.** **(a)** −242,0 kJ; **(b)** +141,8 kJ; **(c)** +101 kJ; **(d)** −970 kJ **12.** **(a)** 114 °C; **(b)** $\Delta G^\circ = 0$ **13.** **(a)** 85,9 J mol^{-1} K^{-1}; **(b)** 7,014 J mol^{-1} K^{-1} **14.** **(a)** $K_{eq} = P\{NO_2(g)\}^2/P\{NO(g)\}^2 \; P\{O_2\}] = K_p$; **(b)** $K_{eq} = P[SO_2(g)] = K_p$; **(c)** $K_{eq} = [H_3O^+][C_2H_3O_2^-]/[HC_2H_3O_2] = K_c$; **(d)** $K_{eq} = P[H_2O(g)]\,P[CO_2(g)] = Kp$; **(e)** $K_{eq} = [Mn^{2+}(aq)]\,P[Cl_2(g)]/\{[H^+]^4[Cl^-]^2\}$; no es ni K_p ni K_c. **15.** 127 kJ/mol **16.** $8,4 \times 10^{-13}$ **17.** **(a)** −76,0 kJ, $2,2 \times 10^{13}$; **(b)** −32 kJ, $K_{eq} = 4 \times 10^{5}$; **(c)** −28,1 kJ, $8,1 \times 10^{4}$ **18.** −42,1 J mol^{-1} K^{-1} **19.** **(a)** no ocurre de forma apreciable; **(b)** ocurre sólo en muy pequeña medida; **(c)** ocurre sólo en una pequeña medida. **20.** $1,36 \times 10^{3}$ K **21.** **(a)** 34,4 kJ; **(b)** 9×10^{-7} **22.** **(a)** 215 J K^{-1}; **(b)** +91 kJ; **(c)** 27 kJ; **(d)** 2×10^{-5} **23.** **(a)** $\Delta S^\circ = -227,4$ J K^{-1}, $\Delta H^\circ = -165,7$ kJ, $\Delta G^\circ = -97,9$ kJ; **(b)** temperaturas bajas, presiones altas; **(c)** 0,5 **24.** 3×10^{86}.

Ejercicios **25.** **(a)** disminución; **(b)** aumento; **(c)** aumento **27.** La primera ley establece que la energía ni se crea ni se destruye; la segunda ley establece que la entropía total aumenta en todos los procesos espontáneos. **29.** **(a)** negativo; **(b)** positivo; **(c)** positivo; **(d)** dudoso; **(e)** negativo **31.** **(a)** $\Delta H^\circ_{vap} = +44,0$ kJ/mol, $\Delta S^\circ_{vap} = 118,9$ J mol^{-1} K^{-1} **(b)** El enlace de hidrógeno se debilita en el líquido porque la temperatura aumenta, haciendo que ΔS_{vap} aumente y ΔH_{vap} disminuya. **33.** $C_6H_5CH_3$ **35.** 354 K (81 °C) **37.** **(a)** 2; **(b)** no se puede predecir; **(c)** 3 **39.** $\Delta G < 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$ (para gases no reactivos) **41.** **(a)** puede ser que $\Delta S^\circ < 0$; **(b)** el proceso es endotérmico. **43.** **(a)** −506 kJ; **(b)** hacia delante **45.** **(a)** −1,6 kJ, en el equilibrio **(b)** −474,3 kJ, se produce por completo **(c)** −574,2 kJ, se produce por completo. **47.** **(a)** C_6H_6(l) + 15/2 O_2(g) $\longrightarrow$ 6 CO_2(g) + 3 H_2O(l o g); −3202 kJ; **(b)** −3202 kJ; **(c)** 25,8 kJ **49.** **(a)** −54,5 J K^{-1}; **(b)** −616 kJ (el valor real es -636,6 kJ); **(c)** -600 kJ (la reacción es factible y está favorecida a temperaturas bajas) **51.** **(a)** $K_{eq} = K_p = K_c(RT)^{-1}$; **(b)** $K_{eq} = K_p = K_c$; **(c)** $K_{eq} = K_p = K_c(RT)^2$ **53.** $\Delta G_{total} = -104$ kJ, por tanto, la reacción es espontánea en sentido directo. **55.** $\Delta G = -1,46$ kJ, espontánea en sentido directo. **57.** (b) **59.** **(a)** 0,659; **(b)** 3,47 kJ; **(c)** se produce hacia la derecha **61.** **(a)** $K_{eq} = K_p$, $\Delta G^\circ = -23,4$ kJ; **(b)** $K_{eq} = K_p$, $\Delta G^\circ = +68,9$ kJ; **(c)** $K_{eq} = K_p$, $\Delta G^\circ = +5,40$ kJ; **(d)** $K_{eq} = K_c$, $\Delta G^\circ = +28,8$ kJ **63.** −204,6 kJ mol^{-1} (el valor calculado está en excelente acuerdo con el del Apéndice D) **65.** **(a)** $P_{O_2} = 3,0 \times 10^{-23}$ atm; **(b)** a temperatura alta el oxígeno se elimina de forma continua. **67.** $6,0 \times 10^{-4}$ **69.** 653,5 K **71.** **(a)** 0,014; **(b)** 329 K **73.** $-2,1 \times 10^{2}$ kJ, −206,1 kJ (el supuesto es razonable) **75.** **(a)** $\Delta G^\circ = +152,1$ kJ; **(b)** $\Delta G^\circ = -362,3$ kJ (en consecuencia, la reacción acoplada es espontánea).

Ejercicios avanzados y de recapitulación **79.** **(a)** y **(d)** son ciertos **80.** 0,208 mol de Br_2, 0,208 mol de Cl_2, 0,584 mol BrCl **84.** $2,01 \times 10^{3}$ K **86.** 168 J/K **89.** 3,70 atm **91.** 297 K **92.** estable a 25 °C, no estable a 200 °C **94.** 647 K **95.** 4 mg de AgBr/L

Problemas de seminario **98.** **(a)** $\Delta G^\circ = 8,557$ kJ/mol (ΔG°_f valores) o $\Delta G^\circ = 8,559$ kJ/mol (utilizando $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 44,012$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = 118,92$ J K^{-1} mol^{-1}; **(b)** 0,0317 bar; **(c)** 23,8 Torr; **(d)** 23,8 Torr **99.** **(a)** El gráfico para la formación de MgO(s) se encuentra por debajo del correspondiente al ZnO(s) a cualquier temperatura. **(b)** El gráfico para el CO(g) debe encontrarse por debajo del correspondiente al ZnO(s), es decir, a temperaturas por encima de 1000 °C. **(c)** Sí, pero sólo por encima de 1850 °C. **(d)** No, para esta reacción $\Delta G^\circ > 0$ a cualquier temperatura. **(e)** $\Delta S^\circ > 0$ para una reacción, $\Delta S^\circ < 0$ para otra y $\Delta S^\circ = 0$ para la tercera; **(f)** La línea C-CO tiene pendiente negativa y corta, a una cierta temperatura, a todas las líneas metal-óxido de metal, que tienen pendientes positivas. **100.** **(a)** $4,9 \times 10^{2}$ K; **(b)** por considerar la pérdida de eficiencia, además de las limitaciones termodinámicas (p. e. compensar las pérdidas por fricción). **(c)** 30 atm; **(d)** Para una eficiencia mayor del 100 %, T_1 debería ser una cantidad negativa, lo cual es imposible; para un 100 % de eficiencia, $T_1 = 0$, que también es inalcanzable.

CAPÍTULO 21

Ejemplos prácticos **1A.** Sc(s) + $3Ag^+$(aq) $\longrightarrow$ Sc^{3+}(aq) + 3Ag(s) **1B.** Al(s) + $3Ag^+$(aq) $\longrightarrow$ Al^{3+}(aq) + 3 Ag(s), Al|Al^{3+}(aq)||Ag^+(aq)|Ag **2A.** +0,587 V **2B.** +0,74 V **3A.** −0,48 V **3B.** −0,424 V **4A.** −1587 kJ **4B.** +1,229 V **5A.** El cobre desplazará a los iones Ag^+(aq); $E^\circ_{cel} = +0,460$ V **5B.** Na(s) reacciona con H_2O para producir H_2(g) $E^\circ_{cel} = +1,885$ V en lugar de Mg(s) ($E^\circ_{cel} = +0,357$ V) **6A.** $E^\circ_{cel} = -0,78$ V no es un método factible. **6B.** (1) Oxidación de Sn^{2+} a Sn^{4+} por O_2(g) ($E^\circ_{cel} = +1,075$ V) (2) oxidación de Sn(s) a Sn^{2+} ($E^\circ_{cel} = +1366$ V) y también reacción de Sn(s) con Sn^{4+} para formar Sn^{2+} ($E^\circ_{cel} = +0,291$ V) **7A.** $K_{eq} = 10^{244}$; la reacción se producirá de forma completa. **7B.** $K_{eq} = 2,5$; la reacción no se produce de forma completa **8A.** +1,815 V **8B.** +0,017 V **9A.** +0,467 V, espontánea tal como está escrita **9B.** 2,6 **10A.** +0,23 V **10B.** $6,9 \times 10^{-8}$ **11A.** I_2(s), KOH(aq), y H_2(g) **11B.** Se forman placas de Ag(s) en el cátodo mientras que la Ag(s) se oxida a Ag^+(aq) en el ánodo. **12A.** 1,89 A **12B.** 5,23 h.

Cuestiones de repaso **4.** **(d)** es correcta **5.** **(a)** Fe(s) + Cu^{2+}(aq) $\longrightarrow$ Fe^{2+}(aq) + Cu(s); **(b)** 2 Br^-(aq) + Cl_2(aq) $\longrightarrow$ Br_2(aq) + 2 Cl^-(aq); **(c)** Al(s) + 3 Fe^{3+}(aq) $\longrightarrow$ Al^{3+}(aq) + 3 Fe^{2+}(aq); **(d)** 5 Cl^- (aq) + 6 MnO_4^- (aq) + 18 H^+(aq) $\longrightarrow$ 5 ClO_3^- (aq) + 6 Mn^{2+}(aq) + 9 H_2O(l); **(e)** S^{2-}(aq) + 2 O_2(g) $\longrightarrow$ SO_4^{2-}(aq) **6.** **(a)** −1,180 V; **(b)** +0,37 V; **(c)** −1,63 V; **(d)** −1,13 V **7.** **(a)** 2 Al(s) + 3 Sn^{2+}(aq) $\longrightarrow$ 2 Al^{3+}(aq) + 3 Sn(s), +1,539 V; **(b)** Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) $\longrightarrow$ Fe^{3+}(aq) + Ag(s), +0,029 V **8.** **(a)** 0,097 V; **(b)** −2,03 V; **(c)** +0,159 V **9.** **(a)** espontáneo; **(b)** no espontáneo; **(c)** no espontáneo; **(d)** espontáneo **10.** 1 M HCl: no; 1 M HNO_3: sí **11.** **(a)** significativo; **(b)** significativo; **(c)** escasamente; **(d)** significativo; **(e)** no lo desplaza **12.** La reacción se para cuando se ha producido de forma casi completa, $K_{eq} = 7$. **13.** **(a)** y **(b)**. **14.** **(a)** $-1,165 \times 10^{3}$ kJ; **(b)** −268 kJ; **(c)** $-3,1 \times 10^{2}$

kJ **15.** **(a)** $1 \times 10^{-22} = [Sn^{2+}][Ag^+]^2/[Sn^{4+}]$; **(b)** $4 \times 10^{-x} = [Mn^{2+}]P[Cl_2(g)]/([Cl^-]^2[H^+]^4)$; **(c)** $1 \times 10^{x} = [Cl^-]^2 P[O_2(g)]/[OCl^-]^2$ **16.** **(a)** $Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$, +0,780 V, los electrones circulan desde B a A; **(b)** $Sn^{2+}(aq) + 2\ Ag^+(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq) + 2\ Ag(s)$, +0,646 V, los electrones circulan desde A a B; **(c)** $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$, +0,264 V, los electrones circulan desde A a B. **17.** $5{,}0 \times 10^{-6}$ M **18.** **(a)** 0,311 V; **(b)** 0,118 V; **(c)** 0,164 V **19.** **(a)** Ánodo:$Cl_2(g)$, cátodo:Cu(s); **(b)** Ánodo:$O_2(g)$, cátodo: $H_2(g)$ y $OH^-(aq)$; **(c)** Ánodo:$Cl_2(g)$, cátodo:Ba(l); **(d)** Ánodo: $O_2(g)$, cátodo: $H_2(g)$ y $OH^-(aq)$ **20.** $H_2(g)$ y $OH^-(aq)$ se producen en el cátodo en lugar de Mg(s). **21.** **(a)** 3,3 g; **(b)** 0,90 g; **(c)** 11 g; **(d)** 2,9 g **22.** 1,27 L

Ejercicios **23.** **(a)** 0,340 V < $E°$ < 0,800 V; **(b)** −0,440 V < $E°$ < 0,000 V **25.** +0,755 V **27.** −2,31 V **29.** El sodio reacciona con agua, formando $H_2(g)$ en lugar de Zn(s). **31.** **(a)** $3\ Ag(s) + NO_3^-(aq) + 4\ H^+(aq) \longrightarrow 3\ Ag^+(aq) + NO(g) + 2\ H_2O(l)$, $E°_{cel} = 0{,}156$ V; **(b)** $Zn(s) + 2\ H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$, $E°_{cel} = 0{,}763$ V; **(c)** Au(s) no reacciona con $HNO_3(aq)$ 1,00 M **33.** **(a)** $Cu(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$, +0,431 V; **(b)** $2\ Al(s) + 3\ Pb^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(aq) + 3\ Pb(s)$, + 1,551 V; **(c)** $2\ H_2O(l) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ Cl^-(aq)$, +0,129 V; **(d)** $3\ Zn(s) + 2\ NO_3^-(aq) + 8\ H^+(aq) \longrightarrow 3\ Zn^{2+}(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$, +1,719 V **35.** **(a)** +0,25 V; **(b)** $-2{,}4 \times 10^2$ kJ; **(c)** 1×10^{42}; **(d)** Se produce de forma completa, K_{eq} es muy grande **37.** **(a)** no es posible; **(b)** se producirá una reacción neta hacia la izquierda. **39.** 1,591 V **41.** 0,923 V **43.** **(a)** 1,249 V; **(b)** 0,638 V **45.** **(a)** E depende del pH solamente si la semirreacción de reducción implica $H^+(aq)$ o $OH^-(aq)$. **(b)** La reducción de los oxoaniones va acompañada por la pérdida de átomos de oxígeno, necesitándose iones H^+ a la izquierda. **(c)** Hay un cambio de disolución ácida a básica por adición de OH^- a ambos lados. En el lado izquierdo, H^+ y OH^- se combinan para dar H_2O: a la derecha quedan OH^-. **47.** **(a)** 6×10^{-30} M; **(b)** se produce por completo. **49.** **(a)** +0,818 V; **(b)** −0,828 V; la diferencia es debida a la reacción inversa y concentración estándar (1 M) en lugar de la concentración no estándar (0,65M). **51.** 0,177 V **53.** **(a)** 0,039 V; **(b)** disminuye; **(c)** 0,025 V; **(d)** 0,237 M; **(e)** $[Sn^{2+}] = 0{,}50$ M, $[Pb^{2+}] = 0{,}18$ M **55.** **(a)** $14\ H^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6\ Cl^-(aq) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O(l) + 3\ Cl_2(g)$, $E°_{cel} = -0{,}03$ V; puesto que el voltaje de la célula es negativo, la oxidación del $Cl^-(aq)$ a $Cl_2(g)$ por medio de $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ bajo condiciones de estado estándar no se producirá de forma espontánea. **(b)** Podemos hacer que la reacción se produzca hacia la derecha utilizando valores altos de $[H^+]$ y $[Cl^-]$ y eliminando el $Cl_2(g)$ producido. **57.** **(a)** $Cr(s)|Cr^{2+}(aq), Cr^{3+}(aq)||Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)|Fe(s)$; **(b)** +1,195 V **59.** **(a)** 1,229 V; **(b)** +1,992 V; **(c)** +2,891 V **61.** Con la batería de Al-aire se consigue la mayor cantidad de carga transferida por unidad de masa de metal oxidado porque tiene la masa molar más pequeña de los tres metales y forma el catión con más carga. **63.** **(a)** La oxidación del metal hierro aumenta en el cuerpo del clavo; **(b)** precipitado azul en los alrededores del almidón; **(c)** un color blanco débil y no hay precipitado azul. **65.** Al conectar un electrodo inerte a una tubería metálica y aplicar un pequeño voltaje entre los dos metales, la tubería metálica se convierte en un cátodo, haciéndola resistente a la oxidación. **67.** **(a)** electrólisis, al menos 1,229 V; **(b)** espontáneo; **(c)** electrólisis, al menos 0,236 V; **(d)** electrólisis al menos 0,183 V **69.** **(a)** $H_2(g)$, $O_2(g)$; **(b)** $2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$, $E°_{cel} = -1{,}229$ V **71.** **(a)** 1,62 g; **(b)** 20,2 min **73.** **(a)** 1079 C; **(b)** 0,7642 A.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **75.** −0,255 V **77.** **(a)** $9{,}38 \times 10^6$ kJ; **(b)** $2{,}61 \times 10^3$ kWh **80.** $6{,}9 \times 10^{-4}$ M **82.** +127,3 kJ **85.** **(a)** 1,1501 V; **(b)** 0,079 V **87.** 1,143 V **90.** 0,051% Ag **92.** $[Ag^+] = 1{,}8 \times 10^{-10}$M, $E = 0{,}223$ V, el electrodo SHE es el ánodo **96.** (1) el metal debe tener potencial de reducción < −0,691 V; (2) neto: $2\ Al(s) + 3\ Ag_2S(s) \longrightarrow 6\ Ag(s) + 3\ S^{2-}(aq) + 2\ Al^{3+}(aq)$; (3) el $NaHCO_3$ sirve como electrolito; (4) si se utilizan productos químicos, el Al se consume

Problemas de seminario **99.** **(a)** (1) $Na(s) \longrightarrow$ Na(amalgama, 0,206%). (2) Na(amalgama, 0,206%) + $2\ H^+(1\ M) \longrightarrow 2\ Na^+(1\ M) + H_2(g, 1\ atm)$; **(b)** (1) −81,56 kJ, (2) −360,33 kJ; **(c)** $2\ Na(s) + 2\ H^+(aq, 1\ M) \longrightarrow 2\ Na^+(1\ M) + H_2(g, 1\ atm)$ $\Delta G° = -523{,}45$ kJ; **(d)** $E°_{cel} = -2{,}713$ V de forma que $E°_{Na^+/Na} = -2{,}713$ V **101.** **(a)** $2{,}66 \times 10^{-13}$ F; **(b)** $2{,}26 \times 10^{-12}$ C; **(c)** $0{,}98 \times 10^6$ K^+ iones; **(d)** $0{,}93 \times 10^{12}$ K^+ iones; **(e)** Sólo se transfieren aproximadamente $1{,}5 \times 10^{-3}$% de los iones K^+.

CAPÍTULO 22

Ejemplos prácticos **1A.** La electrólisis del NaCl(aq) para formar NaOH(aq), seguido por la adición de NO2(g) al NaOH(aq) **1B.** electrólisis del NaCl(aq) para obtener NaOH(aq), la reacción de SO2(g) con NaOH(aq) y la adición de S a la disolución en ebullición **2A.** pH = 2,394 **2B.** $9{,}23 \times 10^{-3}$ M

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** óxido de plomo(II); **(b)** fluoruro de estaño(II); **(c)** sulfato de calcio hemihidratado; **(d)** Li_3N; **(e)** hidróxido de calcio; **(f)** KO_2 **(g)** $Mg(HCO_3)_2$ **5.** **(a)** $Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} Li_2O(s) + CO_2(g)$; **(b)** $CaCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; **(c)** $2\ Al(s) + 2\ Na^+(aq) + 2\ OH^-(aq) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na^+(aq) + 2\ [Al(OH)_4]^-(aq) + 3\ H_2(g)$; **(d)** $BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(s)$; **(e)** $2\ Na_2O_2(s) + 2\ CO_2(g) \longrightarrow 2\ Na_2CO_3(s) + O_2(g)$ **6.** **(a)** $MgCO_3(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$; **(b)** $2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$, seguido por $2\ Al(s) + 2\ NaOH(aq) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na[Al(OH)_4](aq) + 3\ H_2(g)$; **(c)** $2\ NaCl(s) + H_2SO_4(\text{conc aq}) \longrightarrow 2\ HCl(g) + Na_2SO_4(s)$ **7.** **(a)** $K_2CO_3(aq) + Ba(OH)_2(aq) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2KOH(aq)$; **(b)** $Mg(HCO_3)_2(aq) \xrightarrow{\text{calor}} MgCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$; **(c)** $SnO(s) + C(s) \xrightarrow{\text{calor}} Sn(l) + CO(g)$; **(d)** $CaF_2(s) + H_2SO_4(\text{conc aq}) \longrightarrow 2\ HF(g) + CaSO_4(s)$; **(e)** $NaHCO_3(s) + HCl(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$; **(f)** $PbO_2(s) + 4\ HBr(aq) \longrightarrow PbBr_2(s) + Br_2(l) + 2\ H_2O(l)$ **8.** $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + (NH_4)_2CO_3(aq) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + CaCO_3(s) + 2\ H_2O(l)$ **9.** NH_4Cl (porque no tiene propiedades básicas) **10.** **(a)** $SrCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} SrO(s) + CO_2(g)$; **(b)** $Al_2O_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$ no hay reacción; **(c)** $Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} Li_2O(s) + CO_2(g)$ **11.** **(a)** $Pb(NO_3)_2(aq) + 2\ NaHCO_3(aq) \longrightarrow PbCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) + 2\ NaNO_3(aq)$; **(b)** $Li_2O(s) + (NH_4)_2CO_3(aq) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + 2\ NH_3(aq) + H_2O(l)$; **(c)** $H_2SO_4(aq) + BaO_2(s) \longrightarrow H_2O_2(aq) + BaSO_4(s)$; **(d)** $PbO(s) + OCl^-(aq) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(aq)$ **12.** El Al, porque está protegido por un recubrimiento de óxido insoluble en agua. **13.** **(a)** ambos producen $H_2(g)$ **14.** **(a)** $CaCO_3(s)$; **(b)** $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$; **(c)** $Ca[CH_3(CH_2)_{14}COO]_2(s)$; **(d)** $BaSO_4(s)$; **(e)** Al_2O_3 con Fe^{3+} y Ti^{4+}.

Ejercicios **15.** **(a)** $2\ Cs(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ CsCl(s)$; **(b)** $2\ Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$; **(c)** $Li_2CO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} Li_2O(s) + CO_2(g)$; **(d)** $Na_2SO_4(s) + 4\ C(s) \longrightarrow Na_2S(s) + 4\ CO(g)$; **(e)** $K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$ **17.** prueba a la llama: LiCl (rojo), KCl (violeta) **19.** $O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ OH^-(aq)$; $2\ O_2^{2-}(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ OH^-(aq) + O_2(g)$; $4\ O_2^- + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ OH^-(aq) + 3\ O_2(g)$ **21.** **(a)** 11,16; **(b)** el NaCl se encuentra en exceso, el pH de la disolución se determina por el número de electrones que pasan a través de la célula (esto es suponiendo que el volumen de la disolución permanezca constante). **23.** **(a)** 71,5 %; **(b)** el NH_3 de las etapas intermedias se recicla. **25.** $Ca(OH)_2(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + 2\ H_2O(l)$; $CaCl_2(l) \xrightarrow{\text{electrólisis de sal fundida}} Ca(l) + Cl_2(g)$; $Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(g)$; $CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g)$; $Ca(OH)_2(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2\ H_2O(l)$; $Ca(OH)_2(s) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow CaHPO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$ **27.** $Mg^{2+}(aq) + 2\ Cl^-(aq) \longrightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$; así el proceso no viola el principio de la conservación de la carga. **29.** **(a)** $BeF_2(s) + Mg(s) \xrightarrow{\text{calor}} Be(s) + MgF_2(s)$; **(b)** $Ba(s) + Br_2(l) \longrightarrow BaBr_2(s)$; **(c)** $UO_2(s) + 2\ Ca(s) \xrightarrow{\text{calor}} U(s) + 2\ CaO(s)$; **(d)** $MgCO_3 \cdot CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} MgO(s) + CaO(s) + 2\ CO_2(g)$; **(e)** $2\ H_3PO_4(aq) + 3\ CaO(s) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 3\ H_2O(l)$ **31.** **(a)** ligeramente hacia la izquierda; **(b)** hacia la izquierda; **(c)** hacia la derecha de forma acusada **33.** $2\ HCO_3^-(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_3(g) + 2\ OH^-(aq)$ **35.** **(a)** 60,76 ppm; **(b)** 60,76 mg Ca^{2+}/L; **(c)** 112,3 g **37.** 85 ppm **39.** 40,2 g **41.** **(a)** $2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$; **(b)** $2\ NaOH(aq) + 2\ Al(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Na^+(aq) + 2\ [Al(OH)_4]^-(aq) + 3\ H_2(g)$; **(c)** $2\ Al(s) + 3\ SO_4^{2-}(aq) + 12\ H^+(aq) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(aq) + 3\ SO_2(g) + 6\ H_2O(l)$ **43.** $Al^{3+}(aq) + 3\ HCO_3^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3\ CO_2(g)$ **45.** Tanto el ácido como la base pueden atacar al aluminio pero en las disoluciones neutras el metal está protegido por el Al_2O_3. **47.** $[Al(OH)_4]^-(aq) + CO_2(aq) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + HCO_3^-(aq)$ **49.** $2\ KOH(aq) + 2\ Al(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ K[Al(OH)_4](aq) + 3\ H_2(g)$; $2\ K[Al(OH)_4](aq) + 4\ H_2SO_4(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + Al_2(SO_4)_3(aq) + 8\ H_2O(l) \xrightarrow{\text{cristaliza}} 2\ KAl(SO_4)_2$ **51.** **(a)** $PbO(s) + 2\ HNO_3(aq) \longrightarrow Pb(NO_3)_2(s) + H_2O(l)$; **(b)** $SnCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} SnO(s) + CO_2(g)$; **(c)** $PbO(s) + C(s) \xrightarrow{\text{calor}} Pb(l) + CO(g)$; **(d)** $2\ Fe^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow 2\ Fe^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq)$; **(e)** $2\ PbS(s) + 3\ O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2\ PbO(s) + 2\ SO_2(g)$; $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$; $2\ SO_3 + PbO(s) \longrightarrow PbSO_4(s)$ **53.** **(a)** sí; **(b)** no; **(c)** no.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **56.** **(a)** 0,332 g; **(c)** 69% **60.** $Mg(OH)_2$ precipita **61.** **(a)** 81,4 ppm Ca^{2+}; **(b)** 48,7 g CaO; **(c)** $CaCO_3(s)$ puede precipitar si $[CO_3^{2-}] > 0{,}0014$ M; **(d)** $2{,}2 \times 10^2$ g **62.** **(a)** 268 kg Al; **(b)** 1,3 tons métricas de carbón **64.** 19 g de $Pb(NO_3)_2$ **67.** **(a)** $7{,}4 \times 10^{-3}$ M; **(b)** $6{,}4 \times 10^{-8}$ M; **(c)** $2{,}0 \times 10^{-3}$ M **70.** energías de red: MgO: −3789 kJ, MgS: −3215 kJ.

Problemas de seminario **71.** **(a)** 2,87 V **(b)** 3,03 V (3,040 V en el apéndice D).

CAPÍTULO 23

Ejemplos prácticos **1A.** 0,622 V **1B.** 1,453 V **2A.** $Kp = 2 \times 10^{-46}$ **2B.** $Kp = 4 \times 10^{-34}$, 4×10^{-15}% **3A.** $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O(l) + H_2SO_4(l) \longrightarrow 4\ B(OH)_3(s) + Na_2SO_4(s) + 5\ H_2O(l)$, $2\ B(OH)_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} B_2O_3(s) + 3\ H_2O(l)$, $2\ B_2O_3(s) + 3\ C(s) + 6\ Cl_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 4\ BCl_3(l) + 3\ CO_2(g)$, $4\ BCl_3(l) + 3LiAlH_4(s) \longrightarrow 2\ B_2H_6(g) + 3\ LiCl(s) + 3\ AlCl_3(s)$ **3B.** $2\ ZnS(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ ZnO(s) + 2\ SO_2(g)$, $2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$ [V_2O_5 catalizador]; $H_2SO_4(l) + SO_3(g) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$, $H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2SO_4(l)$

Cuestiones de repaso **4.** **(a)** bromato de potasio; **(b)** ion triioduro; **(c)** NaClO; **(d)** dihidrógenofosfato de so-

dio; (e) azida de plomo(II); (f) BaS_2O_3 **5. (a)** $CaCl_2(s) + H_2SO_4(\text{conc aq}) \xrightarrow{\text{calor}} CaSO_4(s) + 2\,HCl(g)$; **(b)** no hay reacción; **(c)** $NH_3(aq) + HClO_4(aq) \longrightarrow NH_4ClO_4(aq)$ **6. (a)** $Cl_2(g) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + NaOCl(aq) + H_2O(l)$; **(b)** $2\,I^-(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow I_2(aq) + SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$; **(c)** $Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$ **7. (a)** $KI(s) + H_3PO_4(l) \longrightarrow HI(g) + KH_2PO_4(s)$; **(b)** $Na_2SiF_6(s) + 4\,Na(s) \xrightarrow{\text{calor}} Si(s) + 6\,NaF(s)$ **8. (a)** $As_4O_6(s) + 6\,CO(g) \longrightarrow 4\,As(s) + 6\,CO_2(g)$; **(b)** $NH_3(g) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow NH_4H_2PO_4(aq)$, $2\,NH_3(g) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(aq)$ **9.** 91% **10.** $3\,Cl_2(g) + I^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 6\,Cl^-(aq) + IO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq)$, $Cl_2(g) + 2\,Br^-(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-(aq) + Br_2(l)$ **11.** 15 km^3 **12. (a)** $I_2(s)$; **(b)** $H_2O(l)$ **13. (a)** $KI(s) + H_3PO_4(\text{conc aq}) \xrightarrow{\text{calor}} KH_2PO_4(aq) + HI(g)$; **(b)** $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2KOH(aq)$; **(c)** $I_2(s) + KI(aq) \longrightarrow KI_3(aq)$ **(d)** $2\,MnO_4^-(aq) + 5\,HSO_3^-(aq) + H^+(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 5\,SO_4^{2-}(aq) + 3\,H_2O(l)$ **14. (a)** perxenato de sodio; **(b)** peróxido de bario; **(c)** tiocianato de mercurio(II); **(d)** nitruro de bario; **(e)** tiosulfato de plata **15. (a)** PCl_2F_3; **(b)** KNCO; **(c)** $FePO_4$; **(d)** $Ba(N_3)_2$; **(e)** $Mg_2(P_2O_7)$ **16. (a)** AgAt; **(b)** perxenato de sodio; **(c)** MgPo; **(d)** ácido teluroso; **(e)** K_2SeSO_3; **(f)** peraststato de potasio.

Ejercicios 17. (a) piramidal-trigonal **(b)** tetraédrica; **(c)** piramidal-cuadrada **19.** $3\,XeF_4(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2Xe(g) + 3/2\,O_2(g) + 12\,HF(g) + XeO_3(s)$ **21.** El ion I^- se oxida lentamente a I_2 por el O_2 del aire: $4\,I^-(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 2\,I_2(aq) + 2\,H_2O(l)$ posiblemente seguido por $I_2(aq) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq)$ **23.** Cada halógeno es capaz de desplazar a los miembros de su grupo que se encuentran a continuación, pero no a los anteriores; solamente el F_2 puede desplazar el O_2 del agua; ninguno de los halógenos puede desplazar el H_2 del agua. **25. (a)** 1×10^6 kg de F_2; **(b)** No, los agentes oxidantes habituales no oxidan el F^- a F_2. **27.** $6\,Cl_2(aq) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,ClO_3^-(aq) + 12\,H^+ + 10\,Cl^-(aq)$; $E^\circ_{cel} = -0{,}095$ V; puesto que el voltaje de la célula es negativo, la reacción de desproporción no se producirá en condiciones estándar. **29. (a)** Forma de T; **(b)** piramidal-cuadrada; **(c)** plana cuadrada **31.** pH = 5,89 **33.** 302 kJ/mol **35. (a)** El H_2S forma enlaces de hidrógeno muy débiles comparados con el $H_2O(l)$. **(b)** Todos los electrones se encuentran apareados. **37. (a)** $K_{eq} = 3{,}3 \times 10^{4?}$ la reacción se produce prácticamente por completo; **(b)** $K_{eq} = 2 \times 10^{-45}$, prácticamente no hay reacción hacia la derecha; **(c)** $K_{eq} = 9 \times 10^{27}$, la reacción se produce prácticamente por completo; **(d)** $K_{eq} = 5{,}6 \times 10^{-3}$, sólo se produce algo hacia la derecha. **39. (a)** sulfuro de zinc; **(b)** hidrógenosulfito de potasio; **(c)** tiosulfato de potasio; **(d)** tetrafluoruro de azufre. **41. (a)** $FeS(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2S(g)$; **(b)** $CaSO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + SO_2(g)$; **(c)** $SO_2(aq) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$; **(d)** $S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$ **43.** $S_2O_3^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \longrightarrow S(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$; no hay reacción con SO_4^{2-} **45.** 1,21 **47.** 7,002 % de Cu en masa **49. (a)** $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$; **(b)** (i) $HNO_2(aq) + N_2H_5^+(aq) \longrightarrow HN_3(aq) + 2\,H_2O(l) + H^+(aq)$; (ii) $HN_3(aq) + HNO_2(aq) \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l) + N_2O(g)$ **(c)** $H_3PO_4(aq) + 2\,NH_3(aq) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(aq)$

51. (a)

```
         H
         |
   H — C ——— N̈ ——— N̈ — H
         |       |       |
         H   H—C—H       H
                 |
                 H
```

(b)

```
          :O:
           ‖
   :C̈l — N — Ö:⊖
           ⊕
```

(c)

```
           H
           |
   H — Ö — P — Ö — H
           |
          :O:
```

53. (a) ion hidrógenofosfato; **(b)** pirofosfato de calcio; **(c)** ácido tetrafosfórico. **55.** 1,031 V **57.** El grafito es la forma más estable de carbono a temperatura y presión ambiente, pero los diamantes, en estas condiciones, se convierten en grafito lentamente, de forma imperceptible. **59. (a)** $3\,SiO_2(s) + 4\,Al(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\,Al_2O_3(s) + 3\,Si(s)$; **(b)** $K_2CO_3(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CO_2(g) + K_2SiO_3(s)$; **(c)** $Al_4C_3(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,CH_4(g) + 4Al(OH)_3(s)$ **61.** Los silanos tienen la fórmula general Si_nH_{2n+2}; los silanoles sustituyen uno o más átomos de H por O—H (utilizados para obtener siliconas). **63.** $2\,CH_4(g) + S_8(s) \longrightarrow 2\,CS_2(g) + 4\,H_2S(g)$; $CS_2(g) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + S_2Cl_2(l)$; $4\,CS_2(g) + 8\,S_2Cl_2(g) \longrightarrow 4\,CCl_4(l) + 3\,S_8(s)$ **65.** $KAl_2(Si_3O_{10})(OH)_2$. Los estados de oxidación son: K y H = +1, O = −2, Si = +4, Al = +3. La carga total del compuesto = 0 = suma de los números de oxidación. **67. (a)** Diez enlaces B—H necesitan 20 de los 22 electrones de valencia, dejando sólo dos electrones para enlazarse con cuatro átomos de B; **(b)** 4; **(c)** el C_4H_{10} tiene una estructura de Lewis normal **69. (a)** $2\,BBr_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,B + 6\,HBr$; **(b)** (i) $B_2O_3(s) + 3\,C(s) \xrightarrow{\text{calor}} 3\,CO(g) + 2\,B(s)$ (ii) $2\,B(s) + 3\,F_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2\,BF_3(g)$; **(c)** $2\,B(s) + 3\,N_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} 3\,N_2(g) + B_2O_3(s)$

Ejercicios avanzados y de recapitulación 72. $2\,NH_4ClO_4(s) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g) + Cl_2(g) + 2O_2(g)$ **75.** 9,23 g/cm^3 **77. (a)** 339 kJ/mol; **(b)** 353 nm (UV cercano) **78. (a)** 2,185 g $Ca_3(PO_4)_2$; **(b)** mayor %P que el $Ca_3(PO_4)_2$; **(c)** 92,4% BPL **82.** 15 g de H_2SO_4 y 37 g de Cl_2 **83.** no espontánea a pH 4,1 y superior **85.** $3\,XeF_4(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Xe(g) + XeO_3(g) + 12\,HF(aq) + 3/2\,O_2(g)$ **87.** $[Cl_2] = 0{,}060$ M; $[HOCl] = [H_3O^+] = [Cl^-] = 0{,}030$ M; **88.** Basándose en $E^\circ = -3{,}09$ V para la reducción de N_2 a HN_3 y con los datos de la Figura 23.23, E° para la reducción de HN_3 a NH_4^+ es 0,696 V.

Problemas de seminario 90. $E^\circ(ClO_3^-/HClO_2) = 1{,}187$ V, $E^\circ(ClO_4^-/ClO_3^-) = 1{,}175$ V.

CAPÍTULO 24

Ejemplos prácticos 1A. (a) $2\,Cu_2S(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Cu_2O(s) + 2\,SO_2(g)$; **(b)** $WO_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\,H_2O(g)$; **(c)** $2\,HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\,Hg(l) + O_2(g)$ **1B. (a)** $3\,Si(s) + 2\,Cr_2O_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} 3\,SiO_2(s) + 4\,Cr(l)$; **(b)** $2\,Co(OH)_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} Co_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$; **(c)** $Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2\,e^-$ **2A.** $NO_3^-(aq) + 3\,V^{3+}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NO(g) + 3\,VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq)$, $E^\circ_{cel} = +0{,}619$ V **2B.** posibilidades: $-E^\circ[Cr^{2+}(aq)|Cr^{3+}(aq)] = +0{,}424$ V, $-E^\circ[Fe(s)|Fe^{2+}(aq)] = +0{,}440$ V, $-E^\circ[Zn(s)|Zn^{2+}(aq)] = +0{,}763$ V.

Cuestiones de repaso 4. (a) hidróxido de escandio; **(b)** óxido de cobre(I); **(c)** cloruro de titanio(IV); **(d)** óxido de vanadio(V); **(e)** cromato de potasio; **(f)** manganato de potasio. **5. (a)** CrO_3; **(b)** $FeSiO_3$; **(c)** $BaCr_2O_7$; **(d)** CuCN; **(e)** $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ **6. (a)** aproximadamente 95 % de Fe, con 3-4 % de C y otras impurezas; **(b)** aleación de hierro y manganeso; **(c)** $Fe(CrO_2)_2$; **(d)** cobre y zinc; **(e)** HCl(aq) y $HNO_3(aq)$; **(f)** cobre impuro; **(g)** hierro, y cromo y níquel **7. (a)** $TiCl_4(g) + 4\,Na(l) \xrightarrow{\text{calor}} Ti(s) + 4\,NaCl(l)$; **(b)** $Cr_2O_3(s) + 2\,Al(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\,Cr(l) + Al_2O_3(s)$; **(c)** no hay reacción; **(d)** $K_2Cr_2O_7(aq) + 2\,KOH(aq) \longrightarrow 2\,K_2CrO_4(aq) + H_2O(l)$; **(e)** $MnO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\text{calor}} Mn(l) + 2\,CO(g)$ **8. (a)** $2\,Fe_3S_4(s) + 3\,O_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3(s) + 6\,S(s)$; **(b)** $2\,Mn^{2+}(aq) + 8\,H_2O(l) + 5\,S_2O_8^{2-}(aq) \longrightarrow 2\,MnO_4^-(aq) + 16\,H^+(aq) + 10\,SO_4^{2-}(aq)$; **(c)** $4\,Ag(s) + 8\,CN^-(aq) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,[Ag(CN)_2]^-(aq) + 4\,OH^-(aq)$ **9. (a)** $Cr(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow CrCl_2(aq) + H_2(g)$; **(b)** $Cr_2O_3(s) + 2\,OH^-(aq) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Cr(OH)_4^-(aq)$; **(c)** $2\,La(s) + 6\,HCl(aq) \longrightarrow 2\,LaCl_3(aq) + 3\,H_2(g)$ **10. (a)** $[Ar]3d^24s^2$; **(b)** $[Ar]3d^6$; **(c)** $[Ar]3d^4$; **(d)** $[Ar]3d^4$; **(e)** $[Ar]3d^5$; **(f)** $[Ar]3d^9$ **11.** $Cr > Fe > Mn^{2+} > Ti^{2+} > Cu^{2+} > Sc^{3+}$ **12.** (c) y (e). Los metales tienden a tener puntos de fusión altos, energías de ionización bajas y valores de E° negativos. **13.** Sc^{3+} **14.** Ti **15.** Ag^+ **16.** El Fe^{3+} tiene una configuración electrónica d^5.

Ejercicios 17. A diferencia de los metales de los grupos principales, los metales de transición muestran normalmente varios estados de oxidación, forman compuestos y complejos coloreados con facilidad, son paramagnéticos en su mayor parte y algunos son ferromagnéticos. **19.** Los elementos de los grupos principales tienen electrones añadidos a la capa más externa. **21.** Mn **23.** Los átomos de los lantánidos son mayores y más fácilmente ionizables. **25. (a)** $Sc(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) \longrightarrow Sc^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$; **(b)** $3\,Fe^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Fe^{3+}(aq) + MnO_2(s) + 4\,OH^-(aq)$; **(c)** $2\,KOH(l) + TiO_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} K_2TiO_3(s) + H_2O(g)$; **(d)** $Cu(s) + 2\,H_2SO_4(\text{conc aq}) \longrightarrow CuSO_4(aq) + SO_2(g) + 2\,H_2O(l)$ **27. (a)** $FeS(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2S(g)$, $4\,Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(aq) + 2\,H_2O(l)$, $Fe^{3+}(aq) + 3\,OH^-(aq) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$; **(b)** $BaCO_3(s) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow BaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$, $2\,BaCl_2(aq) + K_2Cr_2O_7(aq) + 2\,NaOH(aq) \longrightarrow 2\,BaCrO_4(s) + 2\,KCl(aq) + 2\,NaCl(aq) + H_2O(l)$ **29.** $HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} Hg(l) + SO_2(g)$, $4\,HgS(s) + 4\,CaO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 4\,Hg(l) + 3\,CaS(s) + CaSO_4(s)$ **31.** Para la reacción $2\,Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CaO(s)$, $\Delta S^\circ_r = -208{,}3$ J/K y $\Delta H^\circ_r = -1270$ kJ. Una representación de ΔG° frente a la temperatura consiste en tres segmentos lineales de pendiente positiva creciente, la primera línea se une a la segunda en el punto de fusión del Ca(s), mientras que la segunda se une a la tercera en el punto de ebullición del Ca(l). **33. (a)** $VO^{2+}(aq) + 2\,H^+(aq) + e^- \longrightarrow V^{3+}(aq) + H_2O(l)$; **(b)** $Cr^{2+}(aq) \longrightarrow Cr^{3+}(aq) + e^-$ **35. (a)** no; **(b)** sí; **(c)** sí **37.** Los posibles agentes reductores incluyen el H_2, Sn(s), H_2S, Pb(s) **39.** $E^\circ[Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}] = 1{,}33$ V, $E^\circ[Cr_2O_7^{2-}|Cr^{2+}] = 0{,}82$ V, $E^\circ[Cr^{3+}|Cr^{2+}] = -0{,}424$ V, $E^\circ[Cr^{3+}|Cr] = -0{,}74$ V, $E^\circ[Cr^{2+}|Cr] = -0{,}90$ V **41.** $Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq)$, $Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbCrO_4(s)$ **43.** $3\,Zn(s) + Cr_2O_7^{2-}(\text{aq, naranja}) + 14\,H^+(aq) \longrightarrow 3\,Zn^{2+}(aq) + 2\,Cr^{3+}(\text{aq, verde}) + 7\,H_2O(l)$, $Zn(s) + 2\,Cr^{3+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\,Cr^{2+}(\text{aq, azul})$; $4\,Cr^{2+}(\text{azul, aq}) + O_2(g) + 4\,H^+(aq) \longrightarrow 4\,Cr^{3+}(\text{verde, aq}) + 2\,H_2O(l)$ **45. (a)** 0,74 M; **(b)** $2{,}6 \times 10^{-3}$ M **47.** 1,10 g **49.** $E^\circ[Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}] = +1{,}33$ V, haciendo al $Cr_2O_7^{2-}$ un buen agente oxidante; $E^\circ[CrO_4^{2-}|Cr(OH)_3] = -0{,}11$ V, haciendo al CrO_4^{2-} un mal agente oxidante. Sin embargo, muchos cromatos de metales son insolubles y pueden precipitar en disolución acuosa. **51.** $E = 0{,}24$ V, por tanto espontánea en estas condiciones. **53.** $Fe^{3+}(aq) + K_4[Fe^{(II)}(CN)_6](aq) \longrightarrow KFe^{(III)}[Fe^{(II)}(CN)_6](s) + 3\,K^+(aq)$; formulación alternativa: $4\,Fe^{3+}(aq) + 3\,[Fe(CN)_6]^{4-}(aq) \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3(s)$; **55. (a)** $Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(aq)$; **(b)** $Au^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Au(s) + Fe^{3+}(aq)$; **(c)** $2\,Cu^{2+}(aq) + SO_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Cu^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq)$ **57. (a)** Ésta es una concentración demasiado alta, imposible para el $Cu^+(aq)$. **(b)** Ésta es una concentración completamente razonable para el $Cu^+(aq)$. **59.** $E^\circ_{cel} = 0{,}912$ V **61. (a)** $\Delta G^\circ = 35$ kJ, $K_p = 0{,}02$; **(b)** $P_{tot} = 0{,}02$ atm **63.** ZnO, λ = 413 nm (luz violeta); CdS, λ = 479 nm (luz azul).

Ejercicios avanzados y de recapitulación 65. El ion Ag^+ forma un cloruro insoluble, mientras que el oro no; el oro forma un complejo de cloro estable mientra que la plata no. **69. (a)** $Mo(CO)_6$; **(b)** $Os(CO)_5$; **(c)** $Re_2(CO)_{10}$; **(d)** Las atracciones intermoleculares débiles entre las masas moleculares bajas, como el caso de los carbonilos simétricos de hierro y níquel, conducen al estado líquido a temperatura ambiente. Las moléculas de carbonilo de cobalto, debido a que los átomos de los dos metales tienen masas moleculares más altas y menos simétricas, las atracciones intermoleculares son más fuertes y conducen al estado sólido; **(e)** la sal iónica que contiene Na^+ y $V(CO)_6^-$ iones **73. (a)** Neto: $2\,H_2O + 4\,Ag^{2+}(aq) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,Ag^+(aq)$; **(b)** $E^\circ_{cel} = +0{,}75$ V **76.** 82,3% de MnO_2 **77. (a)** se necesitaría más disolución de MnO_4^- 0,100 M; **(b)** 29,40 mL de la disolución de MnO_4^- 0,100 M **79.** 28,2 % de Cr, 3,286 % de Mn **80.** $NiC_8H_{14}O_4N_4$, la masa molar empírica 288,91 g/mol, 3,52 % de Ni.

Problemas de seminario 82. (a) Si $\Delta n_{gas} = 0$, entonces $\Delta S^\circ \sim 0$ y ΔG° es prácticamente independiente de la temperatura (reacción b). Si $\Delta n_{gas} > 0$, entonces $\Delta S^\circ > 0$ y ΔG° disminuye con la temperatura (reacción a). Si $\Delta n_{gas} < 0$, entonces $\Delta S^\circ < 0$ y ΔG° aumenta con la temperatura (reacción c); **(b)** $P_{tot} = 3$ atm.

CAPÍTULO 25

Ejemplos prácticos 1A. N.° Coord. = 5, EO = +2 **1B.** $[Fe(CN)_6]^{3-}$ **2A.** $K_2[PtCl_6]$ **2B.** cloruro de pentaammintiocianato-S-cobalto(III) **3A.** El ion oxalato ocupa posiciones cis. Un isómero tiene ligandos NH_3 trans, uno tiene ligandos NH_3 cis y otro tiene un NH_3 y un Cl^- en posiciones cis. **3B.** Hay cinco: tres con dos pirimidinas en cis, y dos en trans. **4A.** 3 **4B.** 3 en cada caso. **5A.** Tetraédrica **5B.** Paramagnética, pero la estructura no puede determinarse a partir de las propiedades magnéticas. **6A.** Mayor desdoblamiento de la energía de los orbitales d para el $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ que para el $[CoCl_4]^{2-}$ **6B.** El $[Fe(CN)_6]^{4-}$ absorbe luz de longitud de onda *más corta* que el $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; el $K_4[Fe(CN)_6]$ es amarillo.

Cuestiones de repaso 4. (a) $[CrCl_4(NH_3)_2]^-$, ion diammintetraclorocromato (III); **(b)** $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ion hexacianoferrato (III); **(c)** $[Cr(en)_3]_2[Ni(CN)_4]_3$, ion tris(etilendiamina)cromo(III) tetracianoniquelato(II) **5. (a)** N.° Coord. = 6, E.O. = +2; **(b)** N.° Coord. = 6, O.S. = +3; **(c)** N.° Coord. = 4, O.S. = +2; **(d)** N.° Coord. = 6, O.S. = +3; **(e)** N.° Coord. = 6, E.O. = +2; **(f)** N.° Coord. = 2, E.O. = +1 **6. (a)** ion diiodoargentato(I); **(b)** ion pentaacuohidroxoaluminio(III); **(c)** ion tetracianozincato(II); **(d)** ion bis(etilendiamina)platino(II); **(e)** ion tetraammincloronitrito-N-cobaltato(III); **7. (a)** sulfato de pentaamminbromocobalto(III); **(b)** bromuro de pentaamminsulfatocobalto(III); **(c)** hexacianocobaltato(III) de hexamminocromo(III); **(d)** hexanitrito-N-cobaltado(III) de sodio; **(e)** cloruro de tris(etilendiamina)cobalto(III) **8. (a)** $[Ag(CN)_2]^-$; **(b)** $[Pt(NO_2)(NH_3)_5]^+$; **(c)** $[CoCl(en)_2(H_2O)]^{2+}$; **(d)** $K_4[Cr(CN)_6]$

9. (a) H—Ö—H (con dos pares solitarios en O) **(b)** H—C(H)(H)—N(H)—H (con un par solitario en N)

(c) $[:\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{O}:]^-$ **(d)** $[:\ddot{S}=C=\ddot{N}:]^-$

10. (a) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$; **(b)** $K_3[Cr(CN)_6]\cdot 3\,H_2O$ **11. (a)** plana-cuadrada; **(b)** octaédrica; **(c)** octaédrica, los Cl^- son *cis*; **(d)** octaédrica, los Cl^- y OH^- son *trans*. **12. (a)** uno; **(b)** dos; **(c)** dos; **(d)** dos **13. (a)** coordinación; **(b)** enlace; **(c)** ninguna; **(d)** geométrica; **(e)** geométrica **14.** $[Co(en)_3]^{3+}$ es amarillo, el $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ es azul.

Ejercicios 15. (a) Ion ammintetraacuohidroxocobalto (III); **(b)** triammintrinitrito-O-cobalto(III); **(c)** hexacloroplatinato(IV) de tetraacuoplatino(II); **(d)** ion diacuodioxalatoferrato(III); **(e)** tetraiodomercurato(II) de plata(I) **17. (a)** plana-cuadrada; **(b)** octaédrica; el isómero *fac* tiene tres NH_3 en la misma cara; **(c)** octaédrica **19. (a)** octaédrica; **(b)** octaédrica, tres ligandos bidentados; **(c)** octaédrica, tres isómeros **21. (a)** No es posible; todas las posiciones en la esfera de coordinación son equivalentes; **(b)** posible; **(c)** no es posible [la misma razón que en (a)] **23. (a)** tres isómeros; **(b)** sí **25.** El isómero cis del ion es quiral y por tanto ópticamente activo; el isómero *trans* no es quiral y por tanto, no es ópticamente activo. **27.** Las diferencias de energía entre los orbitales *d* del metal central en el campo de los ligandos corresponde a luz de diferentes colores. **29.** Como el valor de Δ en los complejos de campo fuerte mayor, hay un par adicional de dos electrones d, dejando sólo dos desapareados. **31. (a)** El $[Co(en)_3]^{3+}$ es diamagnético; **(b)** tres **33.** No, sólo se puede confirmar o eliminar la geometría plana-cuadrada **35. (a)** $Zn(OH)_2(s) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$; **(b)** $Cu^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$. $Cu(OH)_2(s) + 4\,NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$(aq, azul oscuro) + 2 $OH^-(aq)$. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 4\ H_3O^+(aq) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 4\,NH_4^+(aq)$ **37.** $[Co(en)_3]^{3+}$, efecto quelato **39.** $K_f = K_1 K_2 K_3 = 5{,}0 \times 10^9$ **41. (a)** El Al^{3+} forma un complejo hidroxo, pero no un complejo ammin. **(b)** El $ZnCO_3(s)$ produce $[Zn^{2+}]$ suficiente para formar $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, pero el ZnS(s) es demasiado insoluble. **(c)** A valores bajos de $[Cl^-]$, la solubilidad del AgCl disminuye por efecto del ion común pero con valores mayores de $[Cl^-]$, la solubilidad aumenta debido a la formación de $[AgCl_2]^-$. **43.** $[Al(H_2O)_6]^{3+}$(aq); este ion pierde H^+ en agua **45. (a)** K = 8,5; **(b)** K para la disolución de AgBr(s) en NH_3(aq) es sólamente $8{,}0 \times 10^{-6}$.

Ejercicios avanzados y de recapitulación 47. (a) ion tetraammincobre(II); **(b)** cloruro de tetraammindiclorocobalto(III); **(c)** ion hexacloroplatinato(IV); **(d)** tetraclorocuprato(II) de sodio; **(e)** pentacloroantimoniato(III) de potasio **48.** $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$, tetracloroplatinato(IV) de tetramminplatino(II) **53.** El complejo tiene una carga positiva, de forma que electrostáticamente es más fácil que el protón se disocie. **55. (a)** pH = 2,04; **(b)** $[[FeOH](H_2O)_5]^{2+}] = 9 \times 10^{-4}$ M; **(c)** No, esto requiriría $[H_3O]^+ = 90$ M, que no es posible. **59.** 0,52 M **60. (b)** $[Co^{3+}] = 2{,}2 \times 10^{-28}$ M; **(c)** $E = -0{,}142$ V **62.** 0,99 V **64.** $[PtCl(NH_3)_5]Cl_3$ **65.** I. nitrito de *trans*-clorobis(etilendiamina)nitrito-N-cobalto(III); II. cloruro de trans-bis(etilendiamina)dinitrito-*N*-cobalto(III); III. cloruro de cis-bis(etilendiamina)dinitrito-*N*-cobalto(III) **70.** Cúbica centrada en las caras. K^+: huecos tetraédricos, $[PtCl_6]^{2-}$: huecos octaédricos.

Problemas de seminario 71. (a) No, esta estructura predice tres isómeros, uno más que el número real de isómeros de este ion complejo. **(b)** No, la única estructura posible con actividad óptica necesita uno de los ligandos para aumentar la distancia diagonal en la cara del prisma, y esto no es posible.

CAPÍTULO 26

Ejemplos prácticos 1A. $^{241}_{94}Pu \longrightarrow ^{241}_{95}Am + ^{0}_{-1}\beta$ **1B.** $^{58}_{29}Cu \longrightarrow ^{58}_{28}Ni + ^{0}_{+1}\beta$ **2A.** $^{139}_{57}La + ^{12}_{6}C \longrightarrow ^{147}_{63}Eu + 4\ ^{1}_{0}n$ **2B.** $^{121}_{51}Sb + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{124}_{53}I + ^{1}_{0}n$, $^{124}_{53}I \longrightarrow ^{0}_{+1}\beta + ^{124}_{52}Te$ **3A. (a)** $9{,}98 \times 10^{-7}\ s^{-1}$; **(b)** $9{,}40 \times 10^{12}$ des s^{-1}; **(c)** 25%; **(d)** $2{,}36 \times 10^{12}$ des s^{-1} **3B.** 75,8 d **4A.** $4{,}69 \times 10^3$ y **4B.** 13 des $min^{-1}\ g^{-1}$ C **5A.** 2,544 MeV **5B.** 0,006001 u **6A. (a)** ^{88}Sr estable; **(b)** ^{118}Cs radiactivo; **(c)** ^{30}S radiactivo **6B.** Emisión de positrones por el ^{17}F; emisión β por el ^{22}F.

Cuestiones de repaso 4. (a) rayos γ; **(b)** partículas α; **(c)** partículas β **5. (a)** $^{162}_{74}W \longrightarrow ^{158}_{72}Hf + ^{4}_{2}He$; **(b)** $^{38}_{17}Cl \longrightarrow ^{38}_{18}Ar + ^{0}_{-1}\beta$; **(c)** $^{214}_{83}Bi \longrightarrow ^{214}_{84}Po + ^{0}_{-1}\beta$; **(d)** $^{32}_{17}Cl \longrightarrow ^{32}_{16}S + ^{0}_{+1}\beta$ **6. (a)** $^{23}_{11}Na + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{24}_{11}Na + ^{1}_{1}H$; **(b)** $^{59}_{27}Co + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{56}_{25}Mn + ^{4}_{2}He$; **(c)** $^{238}_{92}U + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{240}_{94}Pu + 2\ ^{0}_{-1}\beta$; **(d)** $^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \longrightarrow ^{253}_{102}No + 5\ ^{1}_{0}n$; **(e)** $^{238}_{92}U + ^{14}_{7}N \longrightarrow ^{246}_{99}Es + 6\ ^{1}_{0}n$ **7. (a)** $^{214}_{88}Ra \longrightarrow ^{210}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$; **(b)** $^{205}_{85}At \longrightarrow ^{205}_{84}Po + ^{0}_{+1}\beta$; **(c)** $^{212}_{87}Fr + e^- \longrightarrow ^{212}_{86}Rn$; **(d)** $^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n$; **(e)** $^{241}_{95}Am + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{243}_{97}Bk + 2\,^{1}_{0}n$ **8. (a)** $^{214}_{84}Po$; **(b)** $^{32}_{15}P$; **(c)** $^{17}_{8}O$, $^{25}_{12}Mg$, $^{81}_{35}Br$, $^{214}_{84}Po$ y $^{222}_{86}Rn$ **9.** 56,3 h **10. (a)** 174 d; **(b)** 287 d; **(c)** 375 d **11. (a)** $5{,}42 \times 10^{-6}$ J; **(b)** 3727,4 MeV **12.** 8,58 MeV/nucleón **13. (c)** $^{81}_{35}Br$; **(d)** $^{133}_{55}Cs$ **14. (a)** Tiempos de vida media intermedios significan actividad moderada continua. **(b)** Aquellos que producen γ o β de alta energía son peligrosos a distancia; los emisores α son peligrosos en el interior del cuerpo. **(c)** El potasio-40 se desintegra con captura de electrones a argón-40. **(d)** El francio se produce en una serie de desintegración radiactiva y se encuentra en minerales radiactivos más que en los minerales del Grupo 1. **(e)** La fusión implica la unión de núcleos con carga positiva y para iniciarla se requieren energías térmicas extremas.

Ejercicios 15. (a) $^{238}_{92}U$; **(b)** $^{249}_{98}Cf$; **(c)** $^{196}_{80}Hg$ **17.** $^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}\beta$ **19.** $^{232}_{90}Th \longrightarrow ^{228}_{88}Ra \longrightarrow ^{228}_{89}Ac \longrightarrow ^{228}_{90}Th \longrightarrow ^{224}_{88}Ra \longrightarrow ^{220}_{86}Rn \longrightarrow ^{216}_{84}Po$; primera rama, primera bifurcación [$^{216}_{84}Po \longrightarrow ^{212}_{82}Pb \longrightarrow ^{212}_{83}Bi$], segunda bifurcación [$^{216}_{84}Po \longrightarrow ^{216}_{85}At \longrightarrow ^{212}_{83}Bi$]; segunda rama, primera bifurcación [$^{212}_{83}Bi \longrightarrow ^{208}_{81}Tl \longrightarrow ^{208}_{82}Pb$], segunda bifurcación [$^{212}_{83}Bi \longrightarrow ^{212}_{84}Po \longrightarrow ^{208}_{82}Pb$] **21.** "4n + 2" sólo es consistente con los números de masa: 206, 210, 214, 218, 222, 226, 230, 234 y 238, como se ha visto en la Figura 26.2 **23. (a)** $^{7}_{3}Li + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{8}_{4}Be + \gamma$; **(b)** $^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n$; **(c)** $^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$ **25.** $^{209}_{83}Bi + ^{64}_{28}Ni \longrightarrow ^{272}_{111}E + ^{1}_{0}n$, $^{272}_{111}E \longrightarrow 5\,^{4}_{2}He + ^{252}_{101}Md$ **27.** $4{,}4 \times 10^{8}$ átomos de $^{60}_{27}Co$ **29.** 87,5 h **31.** 142 d **33.** $3{,}35 \times 10^{3}$ a, probablemente, objeto no procedente de la era de las pirámides (~3000 a. C.) **35.** 0,13 de g $^{208}_{82}Pb$/1 g de $^{232}_{90}Th$ **37.** 7,808 MeV/nucleón **39.** 4,06 MeV **41.** $7{,}25 \times 10^{3}$ neutrones **43. (a)** $^{20}_{10}Ne$; **(b)** $^{16}_{8}O$; **(c)** $^{7}_{3}Li$ **45.** β− emisión: $^{32}_{15}P$, $^{131}_{53}I$; emisión β+: $^{29}_{15}P$, $^{120}_{53}I$ **47.** Los núcleos doblemente mágicos tienen números atómicos y masas atómicas mágicos: $^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$, $^{56}_{28}Ni$, $^{208}_{82}Pb$ **49.** 1,37 mg **51.** Tiene en cuenta la cantidad de daño biológico. **53.** $^{90}_{38}Sr$ está en la misma familia periódica que el Ca y por tanto puede concentrarse en los huesos. **55.** Se mezcla una pequeña cantidad de tritio con $H_2(g)$ y se detecta dónde aparece su radiactividad. **57.** Sí, una pequeña cantidad de ion sodio radiactivo terminará en el $NaNO_3$ cristalizado.

Ejercicios avanzados y de recapitulación. 61. $2{,}9 \times 10^{3}$ ton métricas **64.** 7,0 μg de ^{90}Sr **65.** 29 años **69.** 200 Ci **70.** 0,14 **71.** $1{,}2 \times 10^{7}$ kJ

Problemas de seminario 75. La representación de la fracción de empaquetamiento frente al número de masa y la representación de la Fig. 26.6 son fundamentalmente imágenes especulares (el máximo en una es el mínimo en la otra). La fracción de empaquetamiento es proporcional al defecto de masa por nucleón cambiado de signo. **76. (a)** La velocidad de desintegración depende del cociente entre el número de átomos radiactivos y la vida media, un valor grande de número de átomos/vida media larga tienen mayor velocidad de desintegración que número de átomos/vida media corta. **(b)** $dD/dt = \lambda_p(P) - \lambda_d(D) = \lambda_p(P_0 e^{-\lambda_p t}) - \lambda_d(D)$; **(c)** 1 año, (en realidad el

máximo se produce después de ~ 2 meses, sin embargo, la diferencia entre 1 año y dos meses es despreciable). **78.** **(a)** La masa atómica media del Sr es 87,4 u; **(b)** 266,3 ppm; **(c)** 1,38%; **(d)** 9,65 × 10⁸ a.

CAPÍTULO 27

Ejemplos prácticos **1A.** $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$, $(CH_3)_3CCH_2CH_3$
1B. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_3$, $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_2CH_3)_3$, $(CH_3)_3CCH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ **2A.** 3,6,6-trimetilnonano **2B.** 3,6-dimetiloctano.
3A. $CH_3CH(CH_3)CH(CH_2CH_3)CH_2\ CH_2CH(CH_3)_2$
3B. $CH_3CH(CH_3)CH[CH(CH_3)_2]CH_2CH_3$
4A. 3-nitrobenzaldehído. **4B.** 1,3-dicloro-1-nitrobenceno, 2,4-dicloro-1-nitrobenceno **5A.** (b) y (c) son quirales **5B.** (b) y (c) son quirales. **6A.** Todos tienen la configuración R. **6B.** (a), (b) y (c) son pares enantiómeros. **7A.** **(a)** *E*; **(b)** Z; **(c)** Z; **(d)** Z
7B.

(a) Z: $H_3CH_2C(H)C{=}C(H)CH_3$ *E*: $H_3CH_2C(H)C{=}C(H)CH_3$
(b) Z: $Cl(H_3CH_2C)C{=}C(CH_2CH_3)H$ *E*: $Cl(H_3CH_2C)C{=}C(H)CH_2CH_3$
(c) Z: $H_3CH_2C(H_3C)C{=}C(CH_3)H$ *E*: $H_3CH_2C(H_3C)C{=}C(H)CH_3$
(d) Z: $H_3CHClC(H_3C)C{=}C(Cl)CH_3$ *E*: $H_3CHClC(H_3C)C{=}C(CH_3)Cl$

8A. H^-: nucleófilo, $AlCl_3$: electrófilo, C_2H_4 nucleófilo, CH_3S^- nucleófilo **8B.** **(a)** CH_3I (electrófilo) + NH_3 (nucleófilo) ⟶ $H_3CNH_3^+I^-$; **(b)** CH_3CH_2Cl (electrófilo) + CH_3S^- (nucleófilo) ⟶ $H_3CCH_2SCH_3 + Cl^-$; **(c)** $CH_3CH_2CHClCH_3$ (electrófilo) + CN^- (nucleófilo) ⟶ $CH_3CH_2CH(CN)CH_3 + Cl^-$ **9A.** **(a)** $CH_3C{\equiv}C^- + CH_3Br$ — S_N2 ⟶ $CH_3C{\equiv}CCH_3 + Br^-$; **(b)** No hay reacción; **(c)** $CH_3NH_2 + (CH_3)_3CCl$ — S_N1 ⟶ $CH_3NH_2C(CH_3)_3Cl^-$ **9B.** **(a)** Mecanismo S_N2, el producto orgánico es (*S*)-2-cianobutano **(b)** Mecanismo S_N1, el producto es una mezcla racémica (50 % (R), 50 % (*S*)) de *sec*-butilmetiléter.

Cuestiones de repaso **5.** El C_5H_{12} tiene cinco isómeros, el C_4H_{10} sólo tiene dos isómeros. **6.** $CH_3CH{=}CHCH_3$ **7.** **(a)** haluro de alquilo; **(b)** ácido carboxílico; **(c)** aldehído; **(d)** éter; **(e)** cetona; **(f)** amina; **(g)** grupos alcohol; **(h)** éster.

8. (a) H—C(H)(H)—C(H)(:Cl:)—C(H)(H)—H   (b) H—Ö—C(H)(H)—C(H)(H)—Ö—H

(c) H—C(H)(H)—C(H)=Ö

9. Sólo se muestran los átomos de carbono y cloro

Cl—C—C(Cl)—C   Cl—C(Cl)—C—C

Cl—C—C—C—Cl   C—C(Cl)(Cl)—C

10. **(a)** fórmulas diferentes; **(b)** isómeros estructurales; **(c)** fórmulas diferentes; **(d)** idénticas; **(e)** idénticas; **(f)** isómeros orto-para **11.** **(a)** 3,5-dimetiloctano; **(b)** 2,2-dimetilpropano; **(c)** 3,3-dicloro-5-etilheptano **12.** **(a)** *m*-diclorobenceno; **(b)** *m*-nitrotolueno; **(c)** ácido *p*-aminobenzoico.

13. (a) C—C—C(C—C—C)—C—C—C—C(C)   (b) C—C(Cl)—C(C)—C—C
(c) C—C=C—C—C   (d) C—C—C—O—C—C—C
(e) Br—C_6H_4—OH

Los átomos de H unidos al carbono se omiten para mayor claridad. **14.** **(a)** $CH_3CH(OH)CH_3$; **(b)** $CClF_2CH_3$; **(c)** $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$

15. (a) 1,3,5-(CH_3)$_3C_6H_3$ (anillo con tres CH_3, H_3C)   (b) O_2N—C_6H_4—OH
(c) anillo con Cl, COOH, Cl, NH_2

16. 2-butanol **17.** **(a)** $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$; **(b)** $CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3CHClCH_3$ + otros propanos clorados; **(c)** $C_6H_5COOCH(CH_3)_2$; **(d)** $CH_3COCH_2CH_3$ **18.** **(a)** C_6H_{12}; **(b)** C_2H_5OH; **(c)** C_6H_5COOH **19.** **(a)** nucleófilo; **(b)** ninguno; **(c)** nucleófilo; **(d)** nucleófilo; **(e)** ninguno **20.** **(a)** nucleófilo; **(b)** ninguno; **(c)** nucleófilo; **(d)** nucleófilo; **(e)** ambos **21.** **(a)** S_N2; **(b)** hidrogenación; **(c)** esterificación **22.** **(a)** Reacción de sustitución (formación de una amina secundaria); **(b)** Reacción de sustitución (formación de un éter); **(c)** Oxidación de un alcohol a un aldehído.

Ejercicios

23. (a) C—C—C(Br)—C(Br)—C   (b) C—C(C)(C)—C—C(C)(C)—C—C—C
(c) C—C—C(C—C)—C=C—C—C

25. **(a)** Carbonos con hibridación sp^3, todos los enlaces son σ; enlaces C — H: $C_{sp^3} - H_{1s}$, enlaces C — C: $C_{sp^3} - C_{sp^3}$; **(b)** carbonos con hibridación sp^2, un enlace π y 5 enlaces σ; enlaces C — H: $C_{sp^2} - H_{1s}$, enlace σ C — C: $C_{sp^2} - C_{sp^2}$; enlace C — Cl: $C_{sp^2} - Cl_{3p}$ y el enlace π C — C: $C_{2p} - C_{2p}$; **(c)** átomos de carbono con hibridación *sp* y sp^3, dos enlaces π y 6 enlaces σ; enlaces C − H: ; $C_{sp^3} - H_{1s}$, y $C_{sp} - H_{1s}$, enlaces σ C — C: $C_{sp^3} - C_{sp}$ y $C_{sp} - C_{sp}$, y los dos enlaces π : $C_{2p} - C_{2p}$ **27.** **(a)** posicional; **(b)** estructural; **(c)** posicional **29.** Nueve posibles estructuras **31.** **(a)** carbono 2; **(b)** no hay átomos de carbono quirales; **(c)** carbono 2; **33.** **(a)** El átomo de carbono unido al Cl, CH_3, H y CO_2H; **(b)** El átomo de carbono unido al NH_2, CH_3, H y CO_2H; **(c)** No hay átomos de carbono quirales **35.** **(a)** El carboxilo contiene un grupo OH mientras que el carbonilo no. **(b)** El grupo carbonilo aldehídico está unido a un carbono y a un hidrógeno, mientras que el grupo carbonilo de la cetona está unido a dos carbonos. **(c)** Un grupo acilo se forma por sustitución del grupo hidroxilo de un ácido carboxílico por un grupo alquilo —R. **37.** **(a)** Grupo carboxilo, grupos hidroxilo y un anillo aromático disustituido; **(b)** grupo éster; **(c)** grupos cetona y carboxilo; **(d)** grupos hidroxilo, aldehído y un anillo aromático disustituido **39.** Tres isómeros: éter dietílico, 2-metoxipropano y metil propil éter **41.** Hay cuatro isómeros: ácido pentanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpropanoico **43.** Hay nueve isómeros de acetato de *n*-propilo, propanoato de etilo, acetato de isopropilo, formiato de *n*-butilo, formiato de *sec*-butilo, formiato de *terc*-butilo, formiato de isobutilo, *n*-butanoato de metilo, 2-metilpropanoato de metilo **45.** Hay muchos isómeros, algunos de los cuales son: 1-hidroxi-1-metoxi propeno, 1-hidroxi-2-etoxieteno, 1-hidroxi-1-etoxieteno, 2-hidroxi *n*-butanal, 3-hidroxi *n*-butanal, 4-hidroxi *n*-butanal, 4-hidroxi *n*-butanona, 1-hidroxi butanona, 3-hidroxi butanona, vinil oxietanol, 1-metoxipropanona, etc. **47.** **(a)** 2,2-dimetilbutano; **(b)** 2-metilpropeno; **(c)** 1,2-dimetilciclopropano; **(d)** 4-metil-2-pentino; **(e)** 2-ethyl-3-metilpentano; **(f)** 3,4-dimetil-2-propil-1-penteno **49.** **(a)** 1-penteno o 2-penteno; **(b)** suficiente; **(c)** 1-butanol, 2-butanol, isobutanol y *t*-butanol; **(d)** necesita una posición en el anillo; **(e)** suficiente; **(f)** necesita posiciones en el anillo **51.** **(a)** $(NO_2)_3C_6H_2(CH_3)$; **(b)** $(CO_2CH_3)C_6H_4(OH)$; **(c)** $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$ **53.** **(a)** *N,N*-dietilamina; **(b)** *p*-aminonitrobenceno; **(c)** *N*-etil-*N*-ciclopentilamina; **(d)** dietilmetilamina.

55. (a) C—C(C)—C—C 2-metilbutano   (b) C—C(C)(C)—C 2,2-dimetilpropano

57. Hay sólo una posición para el doble enlace en el eteno y propeno, pero dos en el buteno **59.** **(a)** $CH_3CH_2CH_3$; **(b)** $CH_3CH{=}CHCH_3$ **61.** **(a)** $C_6H_5 - C{\equiv}CH$; **(b)** Cl—C_6H_4—Cl;

(c) 3,5-dihidroxifenol **63.** **(a)** Un H de la cadena de carbono es desplazado por otro grupo. **(b)** Un H de un anillo aromático es desplazado por otro grupo. **(c)** Se añaden dos fragmentos de una molécula pequeña a un doble enlace. **(d)** Se unen dos grupos dentro de la misma molécula para formar una molécula pequeña, como H y OH para formar H_2O. **65.** **(a)** $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$;
(b) $CH_3CH_2CH_2C(O)OCH_2CH_3$;
(c) $CH_3CH_2C(CH_3)_2OH$ **67.** **(a)** $H_3CCH_2CH_3$;
(b) $H_3CCHClCH_2Cl$; **(c)** $H_3CCH(CN)CH_3$;
(d) $H_3CCHClCH_3$; **(e)** $H_3CCH(OH)CH_3$
69. **(a)** $H_3CCH_2CO_2H(aq) + Cl^-(aq)$;
(b) $H_3CCH_2CO_2H(aq) + HOCH_3(aq)$;
(c) $H_3CCH_2CO_2Na(aq) + HOCH_2CH_3(aq)$
71. **(a)** $H_3CC(O)NH_2 + H_2O$; **(b)** $CH_3CH_2CN + H_2O$;
(c) $CH_3CH_2C(O)ONa(aq) + NH_3(aq)$
73. **(a)** (3), $CH_3COOH(aq) + Cl^-(aq)$;
(b) (1), $CH_3CH_2C(O)OH(aq) + CH_3OH(aq)$;
(c) (2) $CH_3CH_2C(O)ONa(aq) + H_2O(l)$

75. $$\frac{[CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+][OH^-]}{[CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2]} = K_b$$

77. **(a)** $CH_3CH_2NH_3^+Cl^-(aq)$; **(b)** $(CH_3)_3NH^+Br^-$; **(c)** no hay reacción; **(d)** $CH_3CH_2NH_2(aq) + H_2O(l)$ **79.** **(a)** (1) **(b)** (2) **(c)** (2); **(d)** (1) y (3); **(e)** ninguno de los compuestos **81.** **(a)** Moléculas idénticas, ambas aquirales; **(b)** molécu-

las idénticas, ambas enantiómeros R; **(c)** isómeros estructurales; **(d)** enantiómeros, isómeros ópticos R/S; **(e)** moléculas idénticas, ambas enantiómeros R; **(f)** moléculas idénticas, ambas enantiómeros R. **83. (a)** (*S*)-3-bromo-2-metilpentano; **(b)** (*S*)-1,2-dibromopentano; **(c)** (*R*)-3-(bromometil)-5-cloropentano-3-ol; **(d)** (*S*)-1-bromopropano-2-ol **85. (a)** (*Z*)-2-penteno; **(b)** (*E*)-1-cloro-2-metil-1-buteno; **(c)** (*E*)-4-clorometil-3,7-dimetil-3-octeno; **(d)** (*Z*)-5-bromo-3-bromometil-2-metilpent-2-enal.

87. (a) (b) (c) $H_3CCH_2CH_2$–C(Cl)(H)(Br) (d) $H_3CCH_2CH_2$–C(Br)(H)(CH_2CH_2Br) (e) CH_3C–C(OH)(H)(CH_3)

89. (a) Velocidad de reacción = $k_{obs}[CH_3CH_2CH_2CH_2Br][OH^-]$. **(b)** Un gráfico de energía potencial frente a la coordenada de reacción constituye el perfil de reacción; la representación contiene los reactivos al lado izquierdo y los productos al lado derecho de una línea de separación cuyo máximo es el estado de transición para la reacción. La diferencia de energía entre los reactivos y productos es ΔH_r (que en este caso es negativo). La diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición es la energía de activación para la reacción. **(c)** La velocidad de reacción aumenta en un factor de dos. **(d)** La velocidad de reacción disminuye en un factor de dos. **91. (a)** $CH_3CH_2CH_2CH_2Br(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH(aq) + NaBr(aq)$; **(b)** $CH_3CH_2CH_2CH_2Br(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+(aq) + Br^-(aq)$; **(c)** $CH_3CH_2CH_2CH_2Br(aq) + NaCN(aq) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CN(aq) + NaBr(aq)$; **(d)** $CH_3CH_2CH_2CH_2Br(sol) + CH_3CH_2ONa(sol) \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3(sol) + NaBr(sol)$ **93. (a)** $CH_3CH_2CH(CH_3)OH$ (ambas forma R y S); **(b)** S_N1 **95. (a)** $CH_3CH(OCH_2CH_3)CH_2CH_3$ (ambas forma R y S); **(b)** S_N1 **97.** No todas las cadenas de polímeros tienen el mismo número de unidades monoméricas, así, las moléculas individuales de polímero tienen diferente masa. Por tanto, sólo podemos discutir una masa molecular media (peso medio de las masas moleculares). **99.** La unidad repetitiva de polímero: $-[-C(O)-(CH_2)_8-C(O)-NH-(CH_2)_6-NH-]_n-$

Ejercicios avanzados y de recapitulación 107. (a) $C_6H_5NO_2 + 7\,H^+ + 2\,Fe \longrightarrow C_6H_5NH_3^+ + 2\,H_2O + 2\,Fe^{3+}$; **(b)** $3\,C_6H_5CH_2OH + 2\,Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+ \longrightarrow 3\,C_6H_5COOH + 4\,Cr^{3+} + 11\,H_2O$; **(c)** $3\,CH_3CH{=}CH_2 + 2\,MnO_4^- + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,CH_3CHOHCH_2OH + 2\,MnO_2 + 2\,OH^-$ **109.** $C_4H_8N_2O_2$ **114.** (1) Los datos de disminución del punto de congelación no son suficientemente precisos para distinguir los compuestos. (2) El ácido propiónico en disolución acuosa se vuelve rojo tornasol, de manera que el compuesto desconocido no es ácido propiónico. (3) Tanto los aldehídos como los alcoholes se oxidan por permanganato en disolución acuosa mientras que los éteres no son reactivos. El compuesto desconocido debe ser 1-butanol o aldehído butírico. La reacción de alcohol con ácido carboxílico produce un éster de olor agradable, un aldehído no reaccionaría. **115.** $n\text{-}C_3H_7Cl + N_3^- \longrightarrow n\text{-}C_3H_7N_3 + Cl^-$ $n\text{-}C_3H_7N_3$ [se reduce] $\longrightarrow n\text{-}C_3H_7NH_2$ **118.** El HI protona al OH formando $-H_2O^+$, ya que es un grupo dador mejor que el hidróxido **124.** **(a)** éster, amina, areno; **(b)** (1) sp^2; (2) sp^3; (3) sp^3; (4) sp^3, N:sp^3; **(c)** los carbonos 2, 4 son quirales.

CAPÍTULO 28

Ejemplos prácticos 1A. ditreonilmetionina

1B. $H_2N-CH(CH_2OH)-C(O)-NH-CH(H)-C(O)-NH-CH(CH(CH_3)H_3C)-C(O)-OH$

2A. Secuencia de pentapétidos: Gly-Cys-Val-Phe-Tyr **2B.** Secuencia de hexapétidos: Ser-Gly-Gly-Ala-Val-Trp.

Cuestiones de repaso 4. (a) palmitoillinoleilbaurato de glicerina o palmitooleoestearato de glicerina; **(b)** trioleato de glicerina o trioleína; **(c)** miristato de sodio.

5. (a) Triglicérido: CH_2–O–C(=O)–$(CH_2)_{14}CH_3$; CH–O–C(=O)–$(CH_2)_{10}CH_3$; CH_2–O–C(=O)–$(CH_2)_7$–CH=CH–CH=CH–CH=CH–$(CH_2)_3CH_3$

(b) Triglicérido: CH_2–O–C(=O)–$(CH_2)_{14}CH_3$; CH–O–C(=O)–$(CH_2)_{14}CH_3$; CH_2–O–C(=O)–$(CH_2)_{14}CH_3$

(c) $CH_3(CH_2)_{12}-C(=O)-O^-K^+$

(d) $CH_3(CH_2)_{11}-O-C(=O)-(CH_2)_7-CH{=}CH-(CH_2)_7-CH_3$

6. (4) **7. (a)** D-(−)-arabinosa es el isómero óptico de la L-(+)-arabinosa, estructura (a) a continuación. **(b)** Un diasterómero de L-(+)-arabinosa es una molécula que es su isómero óptico pero no su imagen especular. Hay varios diasterómeros de este tipo, p.e. (b) a continuación.

(a) H–C=O; HO–C–H; H–C–OH; H–C–OH; CH_2OH (b) H–C=O; H–C–OH; H–C–OH; HO–C–H; CH_2OH

8. Las tres moléculas son monosacáridos ópticamente activos, la β-D-(+)-glucosa es una molécula cíclica. La D-(+)-glucosa y D-(−)-arabinosa tienen forma de cadena abierta. La arabinosa es una pentosa, mientras que la glucosa es una hexosa.

9. (a) $C_6H_5-CH_2-CH(NH_3^+\,Cl^-)COOH$ **(b)** $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)COO^-\,Na^+$ **(c)** $C_6H_5-CH_2-CH(NH_3^+)COO^-$

10. (a) HO–C(=O)–CH(CH_2–SH)–NH–C(=O)–CH(CH_3)–NH_2 **(b)** HO–C(=O)–CH(CH_2–SH)–NH–C(=O)–CH(CH(CH_3)–CH_3)–NH–C(=O)–CH(CHOH–CH_3)–NH_2

11. (a) HO–C(=O)–CH(CH_2–SH)–NH–C(=O)–CH(CHOH–CH_3)–NH–C(=O)–CH(CH(CH_3)–CH_3)–NH–C(=O)–CH($(CH_2)_2$–S–CH_3)–NH_2

(b) metionylvalyltreonylcysteína

12. Los azúcares pentosas en la estructura son azúcares ribosa y por tanto esto es una cadena de RNA.

Ejercicios 13. (a) 3×10^2 iones H_3O^+; **(b)** 1.2×10^3 iones K^+ **15.** 5×10^6 moléculas de proteína **17. (a)** La triaurina es un triglicérido saturado (es decir, una grasa), mientras que la trilinoleína es un triglicérido insaturado (es decir, un aceite). **(b)** Los jabones son sales de ácidos grasos (a partir de la saponificación de triglicéridos), mientras que los fosfolípidos proceden de la glicerina, ácidos grasos, ácido fosfórico y una base que contiene nitrógeno. Ambos tienen cabezas hidrofílicas y colas hidrofóbicas. **19.** Los ácidos grasos poliinsaturados

tienen dos o más dobles enlaces carbono-carbono. El ácido esteárico está completamente saturado mientras que el ácido oleoesteárico tiene tres enlaces C═C y el aceite de cártamo tiene el porcentaje más alto de ácidos grasos insaturados. **21.** $CH_2OHCHOHCH_2OH$ (glicerina) y $Na^+ \, ^-OOC(CH_2)_{14}CH_3$ (palmitato de sodio).

23.

```
      O   H
       \\ /
        C
        |
   HO—C—H
        |
    H—C—OH              CH2OH
        |                  |
   HO—C—H                C=O
        |                  |
   HO—C—H             H—C—OH
        |                  |
      CH2OH              CH2OH
   L-Glucosa          D-Eritrulosa
   aldohexosa         cetotetrosa
```

25. (a) Un compuesto dextrógiro gira el plano de la luz polarizada hacia la derecha (en el sentido de las agujas del reloj). **(b)** Un compuesto levógiro gira el plano de la luz polarizada hacia la izquierda (en sentido contrario a las agujas del reloj). **(c)** Una mezcla equitativa de enantiómeros *R* y *S*; **(d)** *(R)* es la designación dada a un átomo de carbono quiral cuando el grupo de prioridad más baja se dirige hacia fuera del observador y los grupos restantes se ordenan desde mayor menor prioridad en el sentido de las agujas del reloj. **27.** Un azúcar reductor reduce al $Cu^{2+}(aq)$ hasta el compuesto rojo e insoluble $Cu_2O(s)$. **29.** No son enantiómeros porque los ángulos de rotación son diferentes y además son del mismo signo. **31. (a)** Enantiómeros: conf. *S* (estructura a izquierdas), conf. *R* (estructura a derechas); **(b)** La misma molécula: ambas configuración *R*; **(c)** Diasterómeros: estructura a izquierdas, configuración *S,R* con *(S)* arriba y *(R)* abajo; estructura a derechas configuración *S,S*; **(d)** Diasterómeros: estructura a izquierdas configuración *R,R*; estructura a derechas configuración *R,S* con *(R)* arriba y *(S)* abajo.

33.

```
(a)        H             (b)        CO2H
           |                         |
     Cl—(S)—CH3               HO—(S)—CH3
           |                         |
    H3C—(S)—Cl               OHC—(R)—OH
           |                         |
           H                        CH3

(c)       CO2H           (d)        CH3
           |                         |
     HO—(S)—H                 Br—(R)—H
           |                         |
    H3C—(S)—NH2                H—(S)—CH3
           |                         |
           H                         Cl
```

35. (a) Un aminoácido α es un ácido carboxílico que tiene el grupo amina y el grupo carboxílico en el mismo átomo de carbono. **(b)** Un zwiterion es una forma de aminoácido donde el grupo amina está protonado y el grupo carboxílico desprotonado. La forma zwiteriónica de la glicina es $^+H_3NCH_2COO^-$. **(c)** El pH en el que predomina la forma zwiteriónica de un aminoácido se conoce como punto isoeléctrico. El punto isoeléctrico de la glicina es $pI = 5{,}97$. **(d)** Un enlace peptídico es el que se forma entre el grupo carbonilo de un aminoácido y el grupo amino de otro (con eliminación de H_2O). **(e)** La estructura terciaria es el plegamiento tridimensional de la cadena polipeptídica en una proteína. **37.** La prolina no emigrará; la lisina hacia el cátodo; el ácido aspártico hacia el ánodo. **39. (a)** $^+H_3NCH(CHOHCH_3)COOH$; **(b)** $^+H_3NCH(CHOHCH_3)COO^-$; **(c)** $H_2NCH(CHOHCH_3)COO^-$ **41. (a)** Lys-Ser-Ala, Lys-Ala-Ser, Ser-Lys-Ala, Ser-Ala-Lys, Ala-Ser-Lys, Ala-Lys-Ser; **(b)** Ala-Ser-Ala-Ser, Ala-Ala-Ser-Ser, Ala-Ser-Ser-Ala, Ser-Ser-Ala-Ala, Ser-Ala-Ser-Ala, Ser-Ala-Ala-Ser **43. (a)** Ala-Ser-Gly-Val-Thr-Leu; **(b)** alanylserylglycylvalylthreonylleucine **45.** Estructura primaria: secuencia de aminoácidos en la cadena polipeptídica. Estructura secundaria: plegamiento, o enrollamiento o convoluciones de la cadena de proteínas. Estructura terciaria: plegamiento tridimensional de la estructura secundaria de la cadena polipeptídica en una proteína. Estructura cuaternaria: empaquetamiento de dos o más moléculas de proteína en un complejo mayor de proteína. No todas las proteínas tienen estructura cuaternaria puesto que muchas proteínas tienen sólo una cadena polipeptídica.

47.

```
        CH3
         |
  H2N—(R)—H
         |
        CO2H
```

49.

```
        CH3                  CH3
         |                    |
    H—(S)—NH2               (S)
         |               H'  /   \CO2H
        CO2H             H2N
     S-Alanina            S-Alanina

      CH2C6H5              CH2C6H5
         |                    |
    H—(S)—NH2               (S)
         |               H'  /   \CO2H
        CO2H             H2N
   S-Fenilalanina       S-Fenilalanina
```

51. DNA y RNA: ambos contiene azúcares (ribosa y desoxirribosa), grupos fosfato y bases púricas y pirimidínicas. **53.** La secuencia complementaria es TCG.

Ejercicios avanzados y de recapitulación **56.** $2{,}9 \times 10^3$ g/mol; podría necesitarse más de un Ag^+ por proteína. **60.** $pK_1 = 9{,}71$ **62.** nonapéptido: Arg Pro Pro Gly Phe Ser Pro Phe Arg **63.** AGA CCA CAA CGA **66.** Met es N-terminal. **(a)** Met Met Gly o Met Gly Met; **(b)** Met Met; **(c)** Ser Met; **(d)** Met Met Ser o Met Ser Met **69. (a)** $K = 9{,}3 \times 10^{-5}$; **(b)** $K = 1{,}8 \times 10^5$; **(c)** $[B]/[A] = 2{,}25$; relación: acoplada/sin acoplar = $2{,}4 \times 10^4$.

Problemas de seminario **70. (a)** Valor de saponificación = 189 para el triestearato de glicerina, número de iodo = 86,0 para el trioleato de glicerina. **(b)** Aceite de castor: número de iodo = 81,6, valor de saponificación = 180. **(c)** Para el aceite de cártamo: el número de iodo puede encontrarse entre 150 y 144 y el valor de saponificación entre 211 y 179.

Apéndice

H Índice alfabético

A

B

F

G

S

Tabla periódica de los elementos

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** 1,00794																	2 **He** 4,00260
3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,01218											5 **B** 10,811	6 **C** 12,011	7 **N** 14,0067	8 **O** 15,9994	9 **F** 18,9984	10 **Ne** 20,1797
11 **Na** 22,9898	12 **Mg** 24,3050											13 **Al** 26,9815	14 **Si** 28,0855	15 **P** 30,9738	16 **S** 32,066	17 **Cl** 35,4527	18 **Ar** 39,948
19 **K** 39,0983	20 **Ca** 40,078	21 **Sc** 44,9559	22 **Ti** 47,88	23 **V** 50,9415	24 **Cr** 51,9961	25 **Mn** 54,9381	26 **Fe** 55,847	27 **Co** 58,9332	28 **Ni** 58,693	29 **Cu** 63,546	30 **Zn** 65,39	31 **Ga** 69,723	32 **Ge** 72,61	33 **As** 74,9216	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,904	36 **Kr** 83,80
37 **Rb** 85,4678	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,9059	40 **Zr** 91,224	41 **Nb** 92,9064	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101,07	45 **Rb** 102,906	46 **Pd** 106,42	47 **Ag** 107,868	48 **Cd** 112,411	49 **In** 114,818	50 **Sn** 118,710	51 **Sb** 121,757	52 **Te** 127,60	53 **I** 126,904	54 **Xe** 131,29
55 **Cs** 132,905	56 **Ba** 137,327	57 ***La** 138,906	72 **Hf** 178,49	73 **Ta** 180,948	74 **W** 183,84	75 **Re** 186,207	76 **Os** 190,23	77 **Ir** 192,22	78 **Pt** 195,08	79 **Au** 196,967	80 **Hg** 200,59	81 **Tl** 204,383	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 208,980	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** 226,025	89 **Ac** 227,028	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (263)	107 **Bh** (262)	108 **Hs** (265)	109 **Mt** (266)	110 (269)	111 (272)	112 (272)		114 (287)		116 (289)		118 (293)

*Lantánidos	58 **Ce** 140,115	59 **Pr** 140,908	60 **Nd** 144,24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,36	63 **Eu** 151,965	64 **Gd** 157,25	65 **Tb** 158,925	66 **Dy** 162,50	67 **Ho** 164,930	68 **Er** 167,26	69 **Tm** 168,934	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 174,967
Actínidos	90 **Th** 232,038	91 **Pa** 231,036	92 **U** 238,029	93 **Np** 237,048	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (260)

Las masas atómicas son relativas al carbono-12. Para algunos elementos radiactivos, los números incluidos (entre paréntesis) son los números de masa de los isótopos más estables. El esquema de numeración de los grupos se explica en la página 50. Los metales son , y los no metales son . Los metaloides se indican por . Los gases nobles son . Los elementos 110, 111 y 112 todavía no tienen nombre.

Los elementos

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica relativa
Actinio	Ac	89	227,028
Aluminio	Al	13	26,9815
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121,757
Argón	Ar	18	39,948
Arsénico	As	33	74,9216
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32,066
Bario	Ba	56	137,327
Berilio	Be	4	9,01218
Berquelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208,980
Bohrio	Bh	107	(262)
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,904
Cadmio	Cd	48	112,411
Calcio	Ca	20	40,078
Californio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,011
Cerio	Ce	58	140,115
Cesio	Cs	55	132,905
Cinc, zinc	Zn	30	65,39
Circonio, zirconio	Zr	40	91,224
Cloro	Cl	17	35,4527
Cobalto	Co	27	58,9332
Cobre	Cu	29	63,546
Criptón	Kr	36	83,80
Cromo	Cr	24	51,9961
Curio	Cm	96	(247)
Disprosio	Dy	66	162,50
Dubnio	Db	105	(262)
Einstenio	Es	99	(252)
Erbio	Er	68	167,26
Escandio	Sc	21	44,9559
Estaño	Sn	50	118,710
Estroncio	Sr	38	87,62
Europio	Eu	63	151,965
Fermio	Fm	100	(257)
Fósforo	P	15	30,9738
Flúor	F	9	18,9984
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157,25
Galio	Ga	31	69,723
Germanio	Ge	32	72,61
Hafnio	Hf	72	178,49
Hassio	Hs	108	(265)
Helio	He	2	4,00260
Hidrógeno	H	1	1,00794
Hierro	Fe	26	55,847
Holmio	Ho	67	164,930
Indio	In	49	114,818
Iridio	Ir	77	192,22
Iterbio	Yb	70	173,04
Itrio	Y	39	88,9059
Lantano	La	57	138,906
Laurencio	Lr	103	(260)
Litio	Li	3	6,941
Lutecio	Lu	71	174,967
Magnesio	Mg	12	24,3050
Manganeso	Mn	25	54,9381
Meitnerio	Mt	109	(266)
Mendelevio	Md	101	(258)
Mercurio	Hg	80	200,59
Molibdeno	Mo	42	95,94
Neodimio	Nd	60	144,24
Neón	Ne	10	20,1797
Neptunio	Np	93	237,048
Niobio	Nb	41	92,9064
Níquel	Ni	28	58,693
Nitrógeno	N	7	14,0067
Nobelio	No	102	(259)
Oro	Au	79	196,967
Osmio	Os	76	190,23
Oxígeno	O	8	15,9994
Paladio	Pd	46	106,42
Plata	Ag	47	107,868
Platino	Pt	78	195,08
Plomo	Pb	82	207,2
Plutonio	Pu	94	(244)
Polonio	Po	84	(209)
Potasio	K	19	39,0983
Praseodimio	Pr	59	140,908
Promecio	Pm	61	(145)
Protactinio	Pa	91	231,036
Radio	Ra	88	226,025
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186,207
Rodio	Rh	45	102,906
Rubidio	Rb	37	85,4678
Rutenio	Ru	44	101,07
Rutherfordio	Rf	104	(261)
Samario	Sm	62	150,36
Seaborgio	Sg	106	(263)
Selenio	Se	34	78,96
Silicio	Si	14	28,0855
Sodio	Na	11	22,9898
Talio	Tl	81	204,383
Tántalo	Ta	73	180,948
Tecnecio	Tc	43	(98)
Telurio	Te	52	127,60
Terbio	Tb	65	158,925
Titanio	Ti	22	47,88
Torio	Th	90	232,038
Tulio	Tm	69	168,934
Tungsteno	W	74	183,84
Uranio	U	92	238,029
Vanadio	V	23	50,9415
Xenón	Xe	54	131,29
Yodo, iodo	I	53	126,904

Las masas atómicas de esta tabla son relativas al carbono-12 y están limitadas a seis cifras significativas, aunque algunas masas atómicas se conocen con más precisión. Para algunos elementos radiactivos los números incluidos (entre paréntesis) son los números de masa de los isótopos más estables.

Constantes físicas

Aceleración de la gravedad	g	$9{,}80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Velocidad de luz (en el vacío)	c	$2{,}99792458 \times 10^{8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de los gases	R	$0{,}0820574 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
		$8{,}314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Carga del electrón	e^{-}	$-1{,}602176462 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa del electrón en reposo	m_e	$9{,}10938188 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Planck	h	$6{,}62606876 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Faraday	F	$9{,}64853415 \times 10^{4} \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante de avogadro	N_A	$6{,}02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Factores de conversión

Longitud

1 metro (m) = 39,37007874 pulgadas (in.)

1 in. = 2,54 centímetros (cm) (exacto)

Masa

1 kiligramo (kg) = 2,2046226 libras (lb)

1 lb = 453,49237 gramos (g)

Volumen

1 litro (L) = 1.000 mL = 1.000 cm^3 (exacto)

1 L = 1,056688 cuarto de galón (qt)

1 galón (gal) = 3,785412 L

Fuerza

1 newton (N) = $1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

Energía

1 julio (J) = $1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

1 caloría (cal) = 4,184 J (exacto)

1 electronvoltio (eV) = $1{,}602176462 \times 10^{-19}$ J

1 eV/átomo = 96,485 kJ mol^{-1}

1 kilowatio hora (kWh) = 3.600 kJ (exacto)

Equivalencia masa-energía:
1 unidad de masa atómica unificada (u)
= $1{,}66053873 \times 10^{-27}$ kg
= 931,4866 MeV

Formulas geométricas

Perímetro de un rectángulo = $2l + 2w$

Circunferencia de un círculo = $2\pi r$

Área de un rectángulo = $l \times w$

Área de un triangulo = $\frac{1}{2}$ (base × altura)

Área de un círculo = πr^2

Área de una esfera = $4\pi r^2$

Volumen de un paralelepípedo = $l \times w \times h$

Volumen de una esfera = $\frac{1}{2}\pi r^3$

Volumen de un cilindro o prisma = (área de la base) × altura $\pi \approx 3{,}14159$